

64

Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.

Ueber
 β -Aethyl- α -Stilbazol
und
einige seiner Derivate.

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doctorwürde
der philosophischen Facultät zu Kiel
vorgelegt von
Gottfried Plath
aus Hamburg.

Opponenten:
Herr Dr. phil. Otto Helmers.
» » » Heinrich Baurath.
» » » Franz Bachér.

4

KIEL.
Druck von L. Handorff.
1889.

Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.

Ueber
 β' -Aethyl- α -Stilbazol
und
einige seiner Derivate.

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doctorwürde
der philosophischen Facultät zu Kiel
vorgelegt von
Gottfried Plath
aus Hamburg.

Opponenten:

Herr Dr. phil. Otto Helmers.

» » » Heinrich Baurath.

» » » Franz Bachér.

KIEL.

Druck von L. Handorff.
1889.

Nr. 4.

Rektoratsjahr 1889/90.

Imprimatur: Dr. G. Busolt,
h. t. prodecanus.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

der Verfasser.

Vorliegende Arbeit wurde im Jahre 1888 im Neuen Chemischen Institut der Universität Kiel ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer
Herrn Professor Dr. A. Ladenburg
für die gütige Unterstützung bei der Ausführung meiner Arbeit
meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Condensationsvorgänge sind nach L a d e n b u r g¹⁾ diejenigen Reaktionen, bei denen eine Bildung complicirter Körper aus einfachen stattfindet, indem sich mehrere gleiche oder gleichartige Moleküle zu einem neuen Molekül, meist unter gleichzeitigem Austritt von Wasserstoff, Wasser, Ammoniak u. s. w., vereinigen. Wenn auch erst in neuerer Zeit, als man anfang, diese Vorgänge zum Zweck von Synthesen zu verwenden, denselben eingehendere Beachtung geschenkt worden ist, so war es doch schon Gerhardt, der das Wesentliche derselben, das Auftreten von Körpern, die vorher in den Componenten nicht fertig gebildet waren, klar erkannte. „Die Substanzen brauchen kein Wasser zu enthalten, um solches bei gewissen Reaktionen abzuscheiden.“ Gerhardt stellte damals (1839) seine Theorie der Reste und der copulirten Verbindungen auf, und sprach den Satz aus²⁾: „Wenn zwei Körper auf einander reagiren, so tritt aus dem einen ein Element (Wasserstoff) aus, das sich mit einem Element (Sauerstoff) des andern vereinigt, um eine stabile Verbindung (Wasser) zu erzeugen, während die Reste zusammentreten. Berthelot ist dann der erste gewesen, der die Condensationsvorgänge näher studirte; die Früchte dieser schönen Arbeiten waren die Synthese des Benzols aus Acetylen, die des Diphenyls aus Benzol, des Anthracens aus Toluol etc.

Das Wesen der Condensation wurde von B a e y e r³⁾ später dahin präcisirt, dass hier eine Verkettung der Moleküle durch Kohlenstoffbindung stattfindet, während bei der Polymerie dieselbe durch Sauerstoff- oder Stickstoffbindung hervor gebracht wird. Er zeigte, dass die Entstehung von Mesitylen

¹⁾ Entwicklungsgeschichte der Chemie. 2. Aufl. 312.

²⁾ Compt. rend. XX, 1031.

³⁾ Ann. Suppl. V, 79.

aus Aceton⁴⁾ und die Bildung von Zimmtaldehyd aus Bittermandelöl und Aldehyd bei Gegenwart von Salzsäure⁵⁾ auf Condensationen zurückzuführen seien. Seine Ansichten über diese Vorgänge führten ihn später zur Synthese⁶⁾ des Picolins und Collidins aus Acroleinammoniak, resp. Aldehydammoniak.

Sowohl Kékulé⁷⁾ wie Wurtz⁸⁾ haben sich dann ferner sehr eingehend mit Condensationen beschäftigt. Sie studirten das Zusammentreten zweier Moleküle Acetaldehyd zu Crotonaldehyd, und es gelang letzterem, das Zwischenproduct, das Aldol, den Aldehyd der β -Oxybuttersäure, zu isoliren und zu zeigen, dass aus diesem durch Wasseraustritt erst der Crotonaldehyd entsteht.

Es ist in neuerer Zeit jedoch der Begriff des Wortes Condensation wesentlich verändert worden, und zwar hauptsächlich nach zwei Richtungen hin. Einerseits wird neuerdings jede Reaktion, bei der Kohlenstoffbindung der auf einander wirkenden Moleküle eintritt, als Condensation bezeichnet, so z. B. die Baeyer'sche Methode⁹⁾ der Bildung von Diphenylmethan-kohlenwasserstoffen aus Aldehyden und Benzol oder dessen Derivaten, — andererseits sind auch die Abspaltungen stabiler Moleküle, wie Wasserstoff, Salzsäure, Wasser oder Ammoniak aus einem einzigen Molekül eines complicirter gebauten Körpers als Condensationen bezeichnet worden. Bei diesen letzteren „behält das Wort Condensation insofern einen Sinn, als die Atome sich dichter, d. h. durch mehrfache Valenzen binden“¹⁰⁾. Die Processe, welche in diese Klasse der Condensationen gehören, und die von Ladenburg¹¹⁾ näher studirt wurden, sind äusserst zahlreich; sie haben zur Synthese vieler wichtiger und interessanter Körper geführt.

⁴⁾ Kane, Ann. XXII. 278.

⁵⁾ Chiozza, Ann. 97. 350.

⁶⁾ Baeyer, Ann. 145, 283, 297.

⁷⁾ Ann. 162. 77.

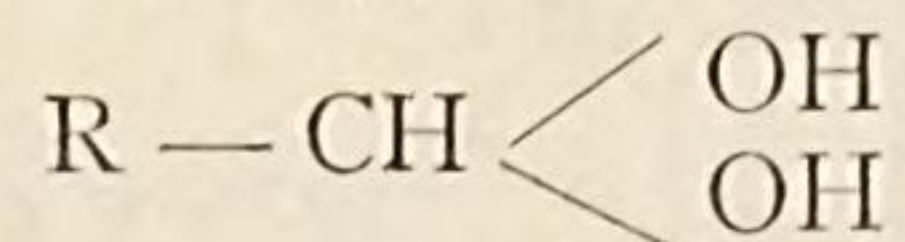
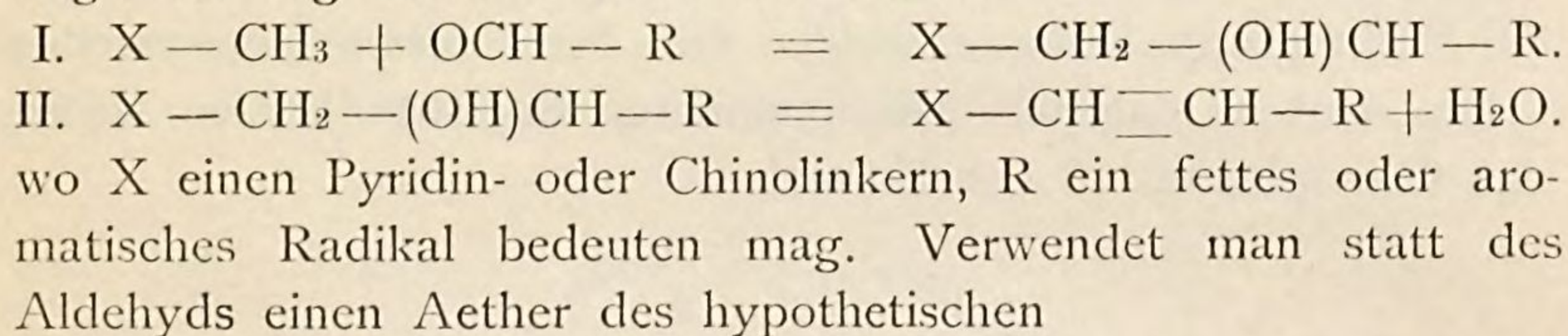
⁸⁾ Jal.resber. 1872, 449. 1873, 474. 1876, 483. 1878, 612.

⁹⁾ Ber. VI, 221.

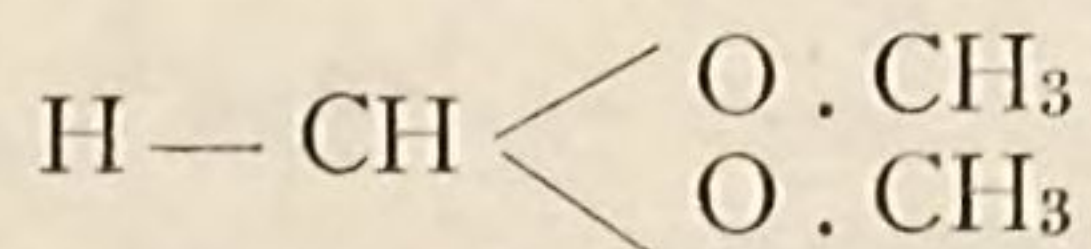
¹⁰⁾ Ladenburg, Entw. Gesch. d. Chem., 314.

¹¹⁾ Ber. VIII, 677. IX, 219, 1524. X, 1123, 1260.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit einer Condensation zwischen einem Pyridinabkömmling und einem Aldehyd, also einer Condensation im erweiterten Sinne. Allgemein verläuft die Reaction in der Weise, dass aus einer Methylgruppe der stickstoffhaltigen Base zwei Wasserstoffatome austreten, welche mit dem Sauerstoff des Aldehyds zusammen Wasser bilden, während die Reste sich zusammenlagern. In manchen Fällen wurde ein Zwischenproduct beobachtet, bei dem wohl die Anlagerung sich vollzogen hat, jedoch das Wassermolekül noch nicht ausgetreten ist, in analoger Weise, wie aus Aldehyd erst Aldol und dann Crotonaldehyd entsteht. Man kann demnach folgendes allgemeine Schema aufstellen:



z. B. Methylal,



so tritt statt des Wassers Methylalkohol aus.

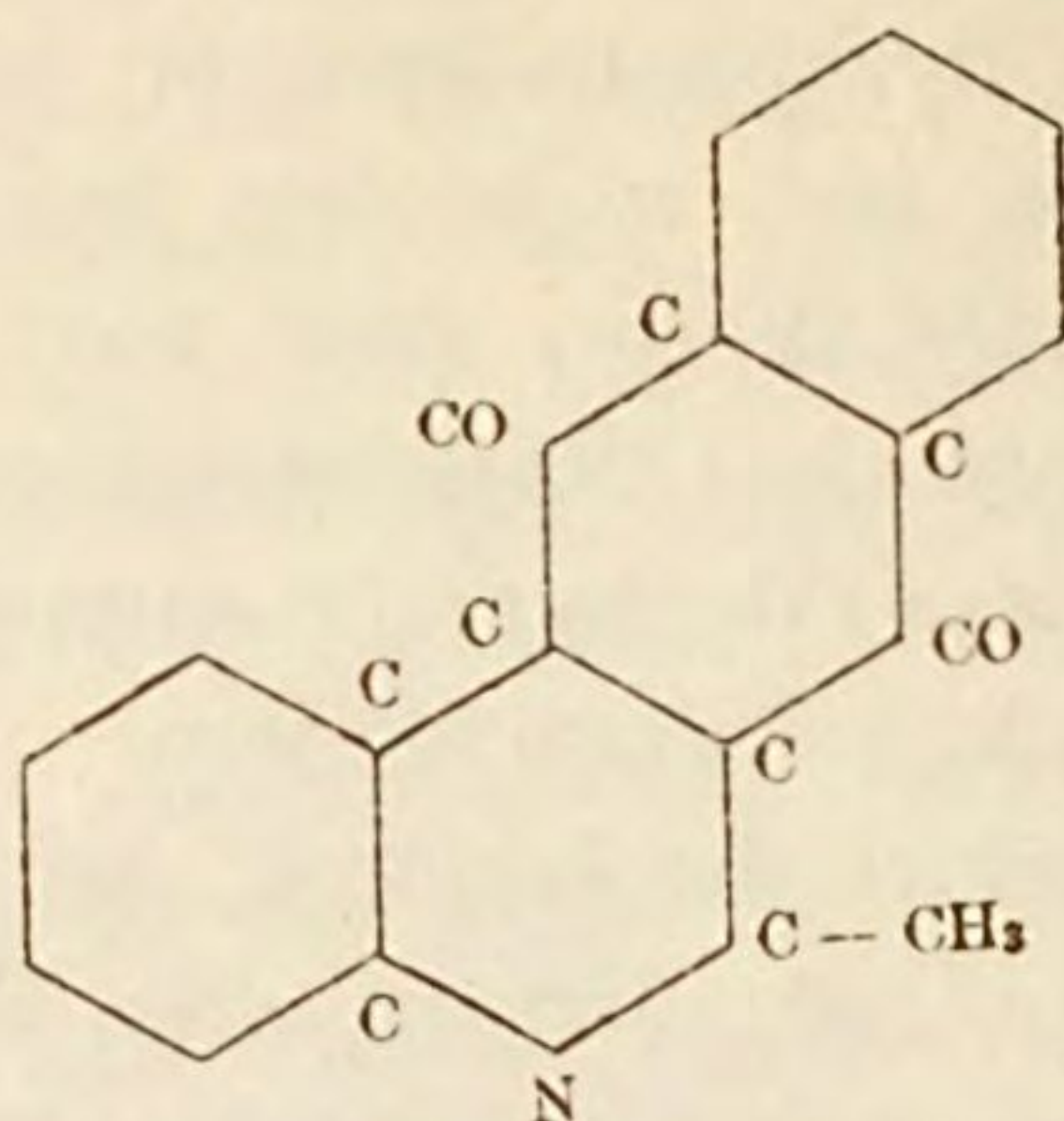
Die erste Reaction dieser Art wurde von Jacobsen und Reimer¹²⁾ und fast gleichzeitig von Traub¹³⁾ durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Chinolin ausgeführt. Es zeigte sich aber bald¹⁴⁾, dass nicht das Chinolin es war, das reagierte, sondern dass die Bildung des Chinophtalon, wie Traub den entstehenden gelben Farbstoff nannte, auf eine Beimengung von Chinaldin im Chinolin zurückzuführen sei. Durch spätere ausführliche Versuche, welche von Jacobsen und Reimer¹⁵⁾ sowohl mit unreinem als auch mit chemisch reinem Pyridin und Picolin angestellt wurden, musste die anfängliche Constitutionsformel:

¹²⁾ Ber. XVI, 513.

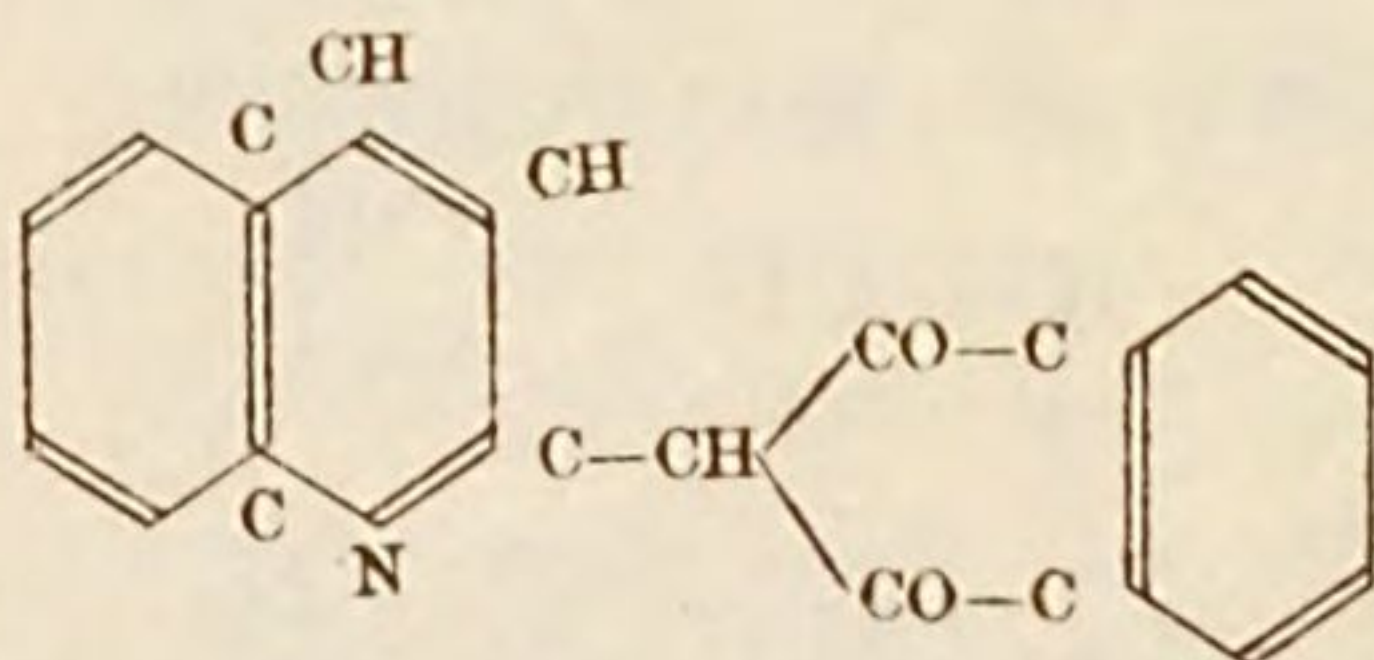
¹³⁾ Ber. XVI, 297, 878.

¹⁴⁾ Ber. XVI, 1082.

¹⁵⁾ Ber. XVI, 2604.

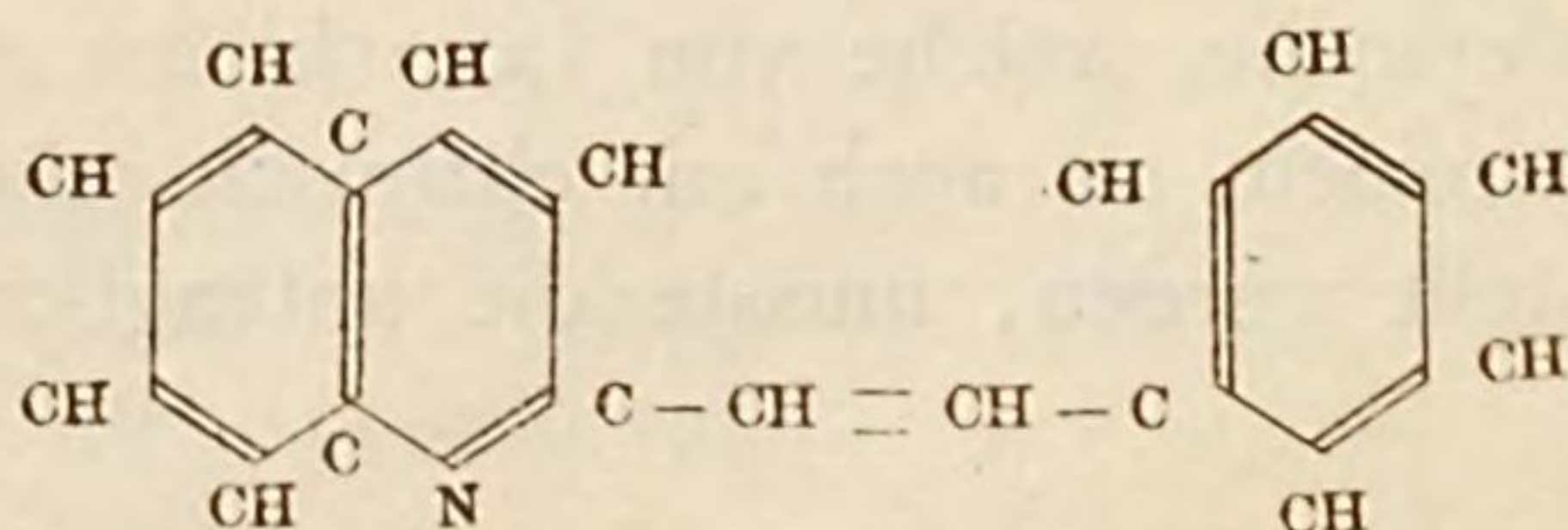


aufgegeben, und dieselbe dahin berichtigt werden, dass jedesmal die Methylgruppe es war, welche mit dem Sauerstoff des zweiten Componenten reagierte. Die genannten Forscher kamen so für das Chinophthalon zu der Formel:



welche durch das Verhalten bei der Oxydation, wo Phtalsäure regeneriert wurde, bestätigt werden konnte.

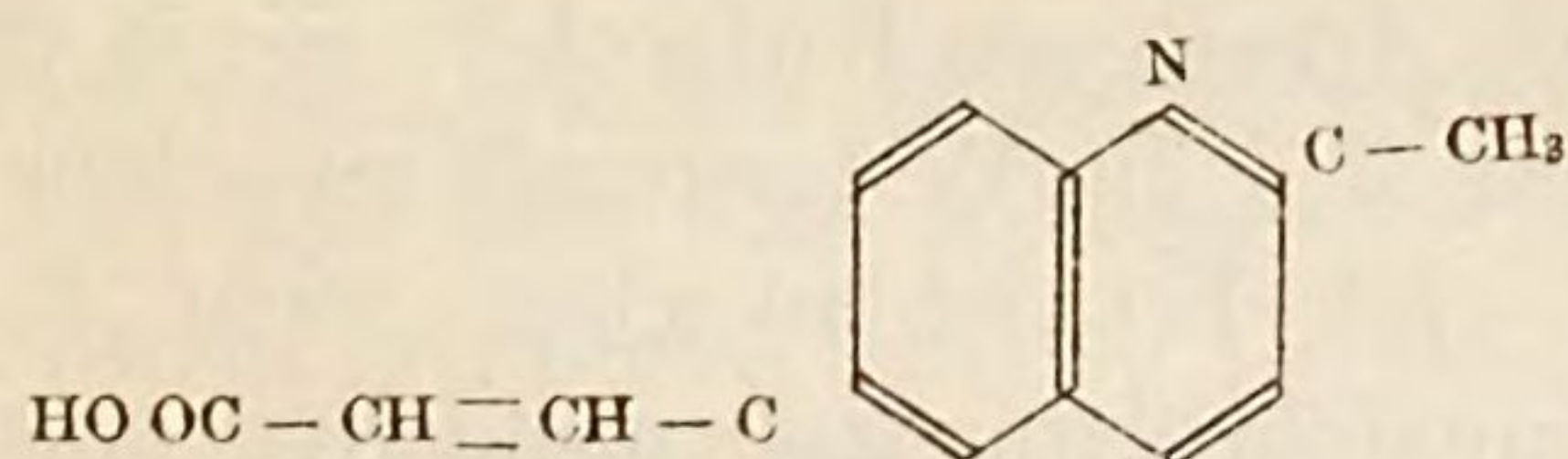
Noch in demselben Jahre (1883) studirten Jacobsen und Reimer¹⁶⁾ dann die Einwirkung von Benzaldehyd auf Chinaldin und erhielten das Benzylidenchinaldin, $C_{17}H_{13}N$, dem, analog der Bildung von Chinaphthalon aus Phtalsäureanhydrid die Constitution



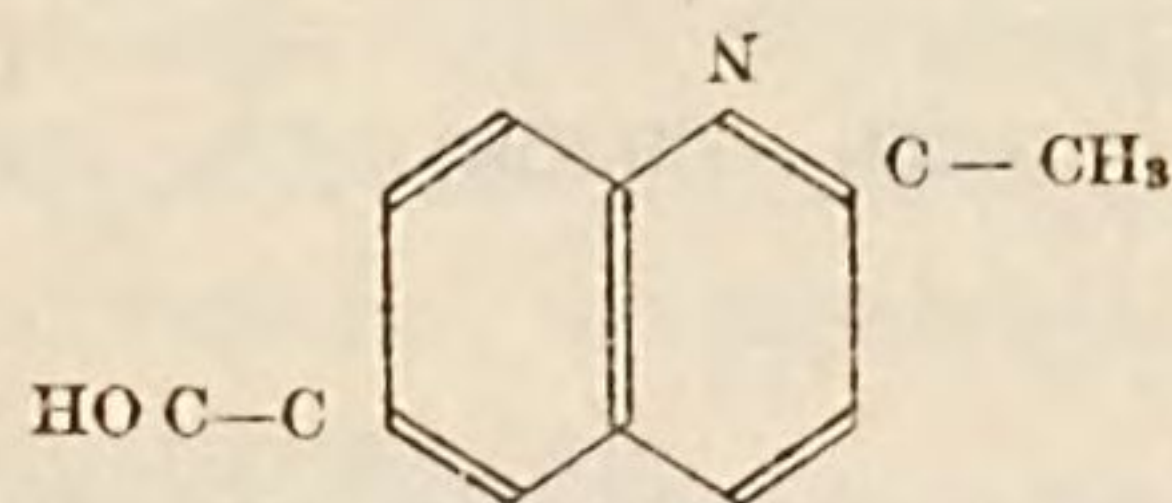
¹⁶⁾ Ber. XVI, 1086. 2606.

entspricht. Dieselbe Verbindung erhielten um diese Zeit auch Wallach und Wüsten¹⁷⁾, indem sie zunächst Milchsäure auf Anilin, Nitrobenzol und Schwefelsäure einwirken liessen, wodurch Chinaldin entstand, das dann mit Benzaldehyd den von Jacobsen und Reimer dargestellten Körper lieferte. Die angegebene Constitutionsformel erhielt dadurch eine weitere Stütze, dass Wallach und Wüsten¹⁸⁾ ein Molekül Brom an das Benzylidenchinaldin addiren konnten, wodurch das Vorhandensein einer doppelten Bindung erwiesen war.

Von Miller und Kinkelin¹⁹⁾ waren die ersten, welche diese Condensation auch auf einen Aldehyd der Chinolinreihe ausdehnten. Nach der Doebner- und v. Miller'schen Chinolinsynthese wurde zuerst aus p-Amidozimmtsäure durch Paraldehyd und Salzsäure die p-Chinaldinacrylsäure



und aus dieser durch Einwirkung von Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Benzol der p-Chinaldinaldehyd:



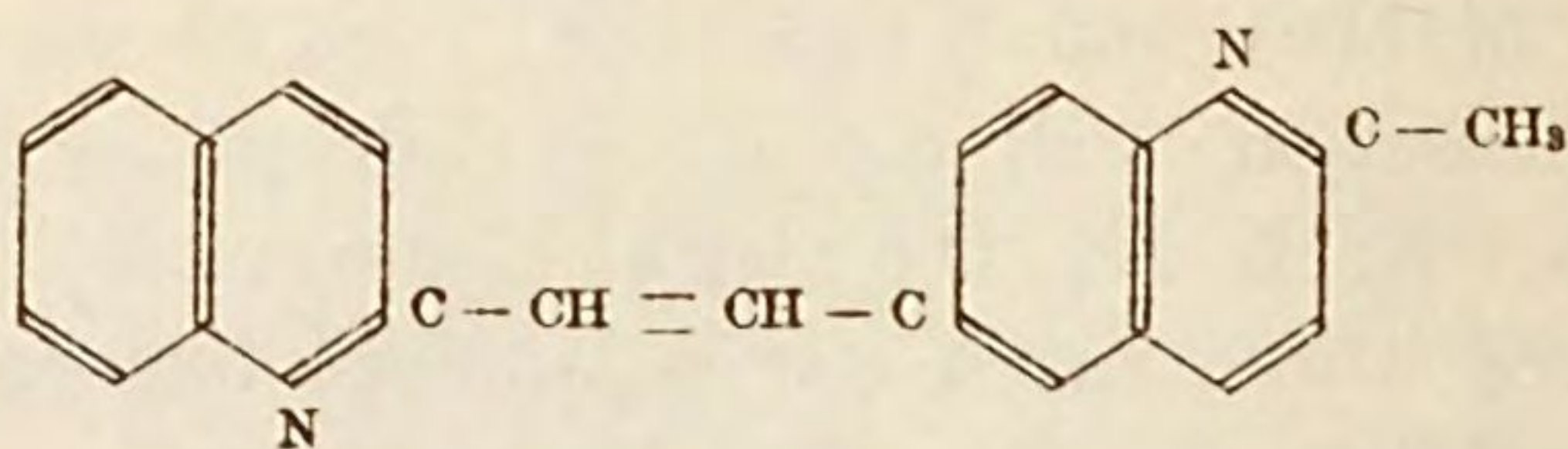
dargestellt. Aus einem Gemisch von Benzol und Petroleumäther umkrystallisirt, bildet er gelbliche Blättchen, die bei 106° schmelzen. Als basischer Aldehyd löst er sich in Säuren und wird daraus durch Natriumcarbonat wieder gefällt; als Aldehyd documentirt er sich durch seine Reductionsfähigkeit für Silberlösung und durch eine Phenylhydrazinverbindung.

¹⁷⁾ Ber. XVI, 2008.

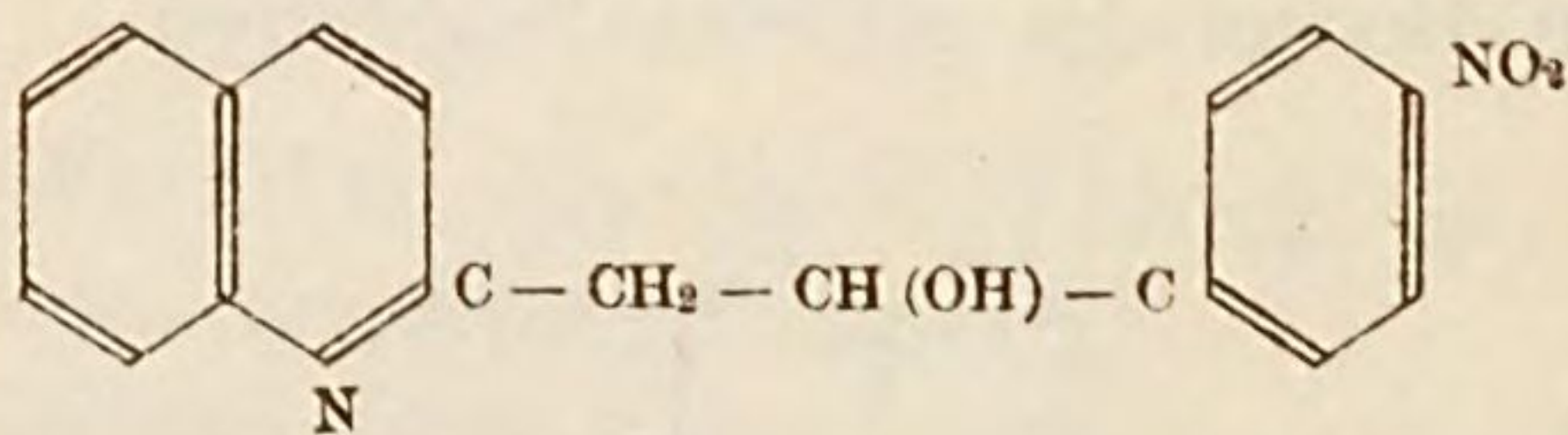
¹⁸⁾ Ber. XVI, 2009.

¹⁹⁾ Ber. XVIII, 3234.

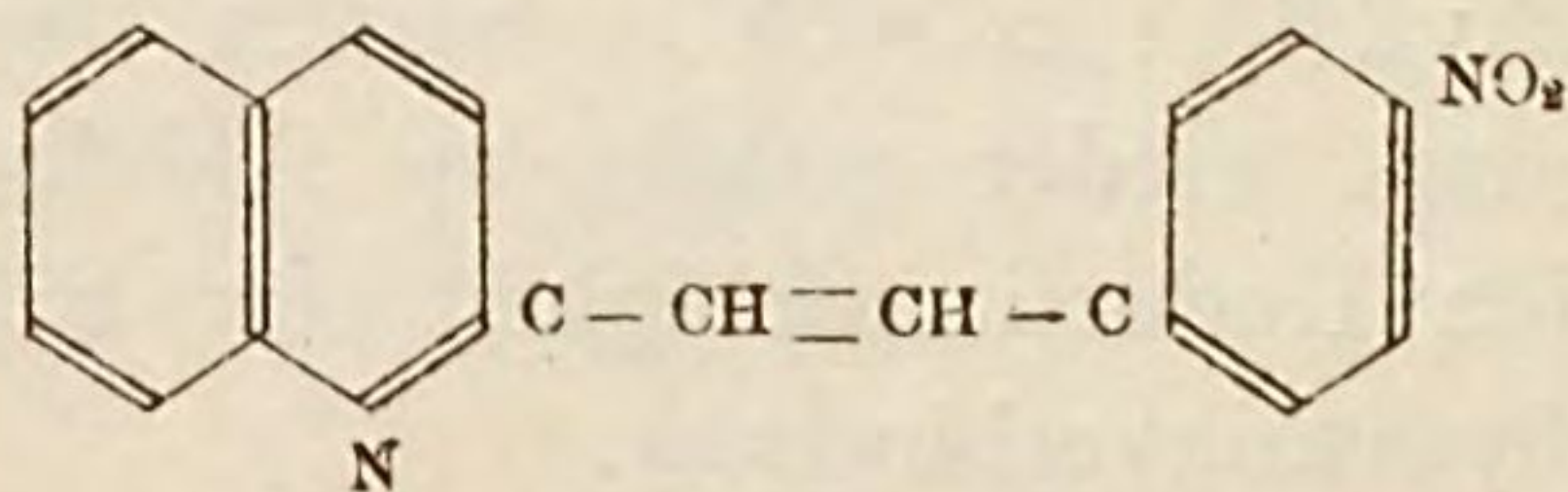
Diesen Aldehyd liessen von Miller und Kinkelin nun auf Chinaldin einwirken, und erhielten so ein gelbes Pulver, das in den meisten Lösungsmitteln unlöslich war. Nur in concentrirter Essigsäure löste es sich zu einer rothgelben Flüssigkeit, die sich mit Wasser stark verdünnen liess. Beim Zusatz von Ammoniak fiel der Körper sofort aus; er schmilzt erst über 300° . Nach seiner Bildungsweise und der Analyse kommt dem Körper folgende Formel zu, welche die Verfasser in dieser Weise angeben:



Vergleicht man hiemit eine Arbeit von Bulach²⁰⁾, die in jüngster Zeit erschienen ist, so lässt sich ein Widerspruch zwischen dieser und der von Miller und Kinkelin'schen nicht läugnen. Bulach lässt auf das Chinaldin Paranitrobenzaldehyd einwirken, und erhält so ein aldolartiges Zwischenprodukt



dem aber durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid ein Molekül Wasser entzogen werden kann, wodurch das Paranitrobenzylidenchinaldin

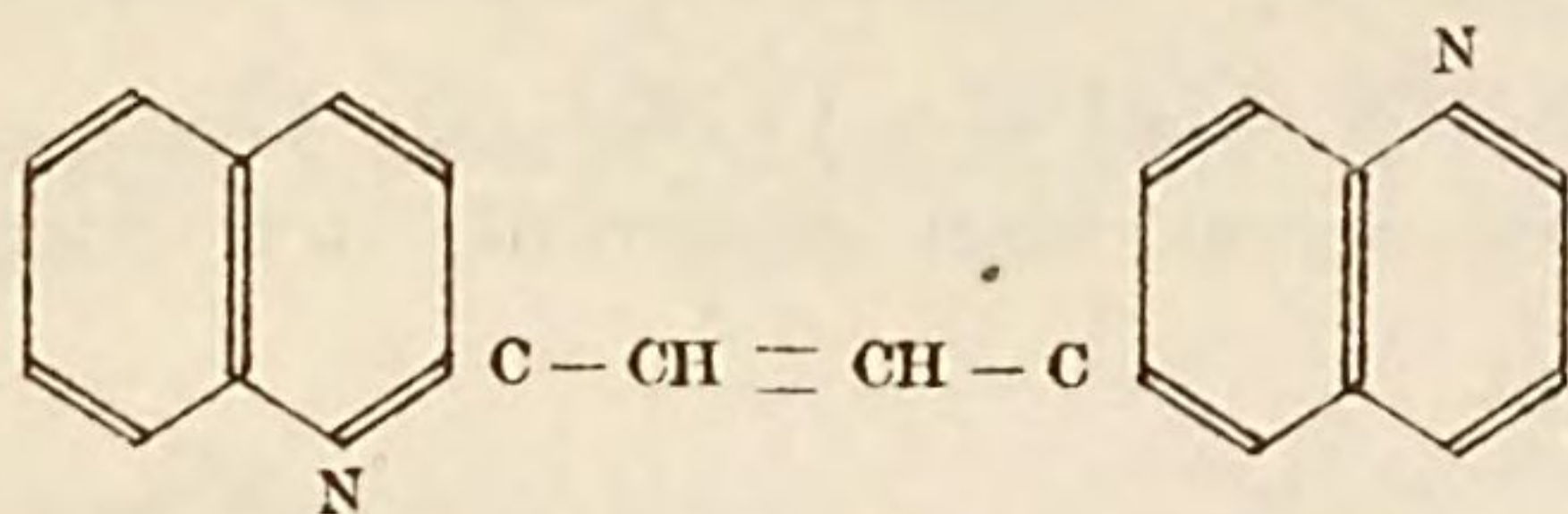


entsteht. Durch Reduction erhält er daraus die entsprechende

²⁰⁾ Ber. XXII. 285.

Amidoverbindung, auf die er nun einerseits die Skraup'sche, andererseits die Doebner und von Miller'sche Chinolinsynthese anwendet.

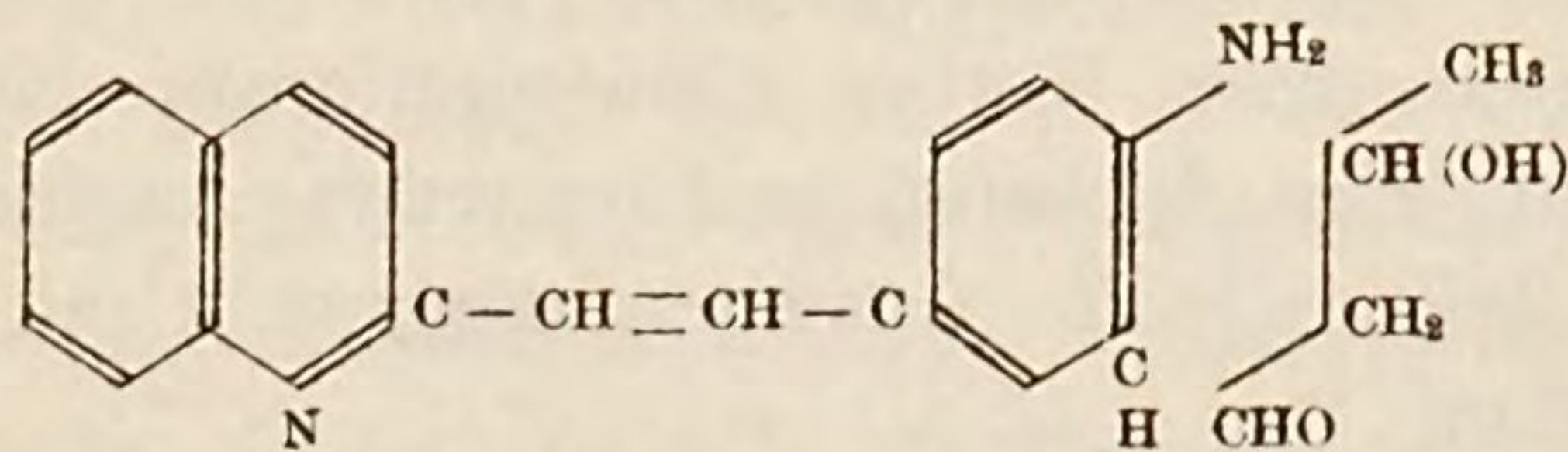
Nach jener erhält er mittelst Glycerin, Schwefelsäure und o-Nitrophenol das Aethylendichinolin, dem folgende Constitution zukommt:



Der Körper bildet weisse, zu Warzen gruppirte Nadelchen vom Schmelzpunkt 146--147°. Die doppelte Bindung weist er durch ein Bromadditionsproduct nach; auch gelingt ihm die Reduction der Aethylengruppe mittelst Jodwasserstoff und Phosphor im Rohr.

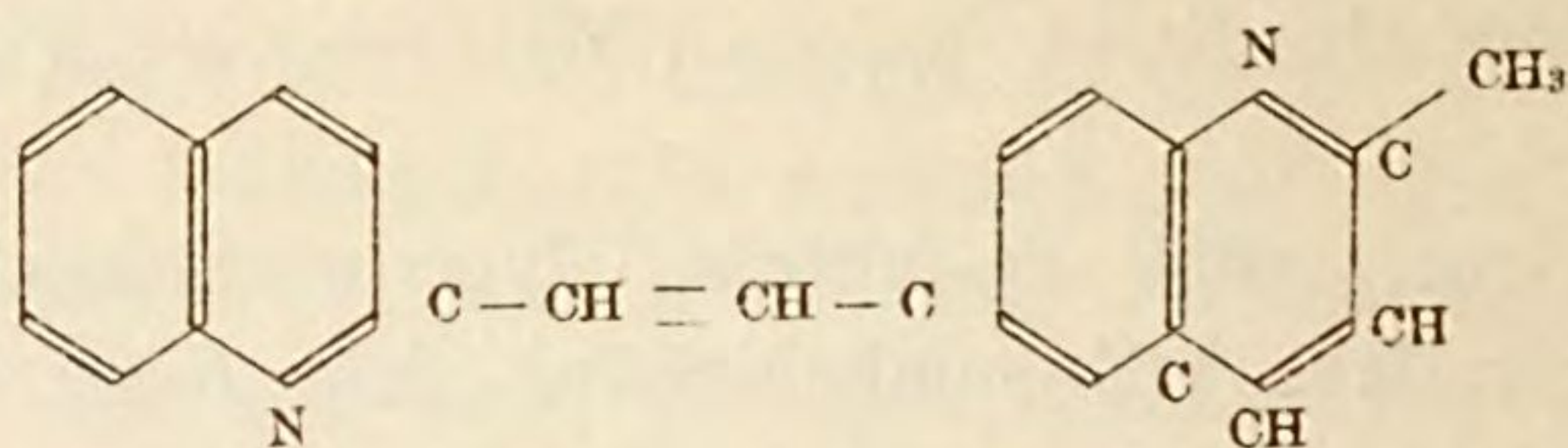
Was nun aber die Anwendung der Doebner und von Miller'schen Synthese betrifft, so erhält er daraus der angegebenen Constitution nach genau den gleichen Körper, den schon v. Miller und Kinkelin²¹⁾ im Jahre 1885 durch Einwirkung von Chinaldinaldehyd auf Chinaldin dargestellt haben, und es ist jedenfalls merkwürdig, dass diese frühere Arbeit jetzt von Bulach mit keinem Wort erwähnt wird.

Wenn man die Reaction verfolgt, so entsteht aus dem p-Amidobenzylidenchinaldin, concentrirter Salzsäure und Paraldehyd (der in Aldol übergeht):



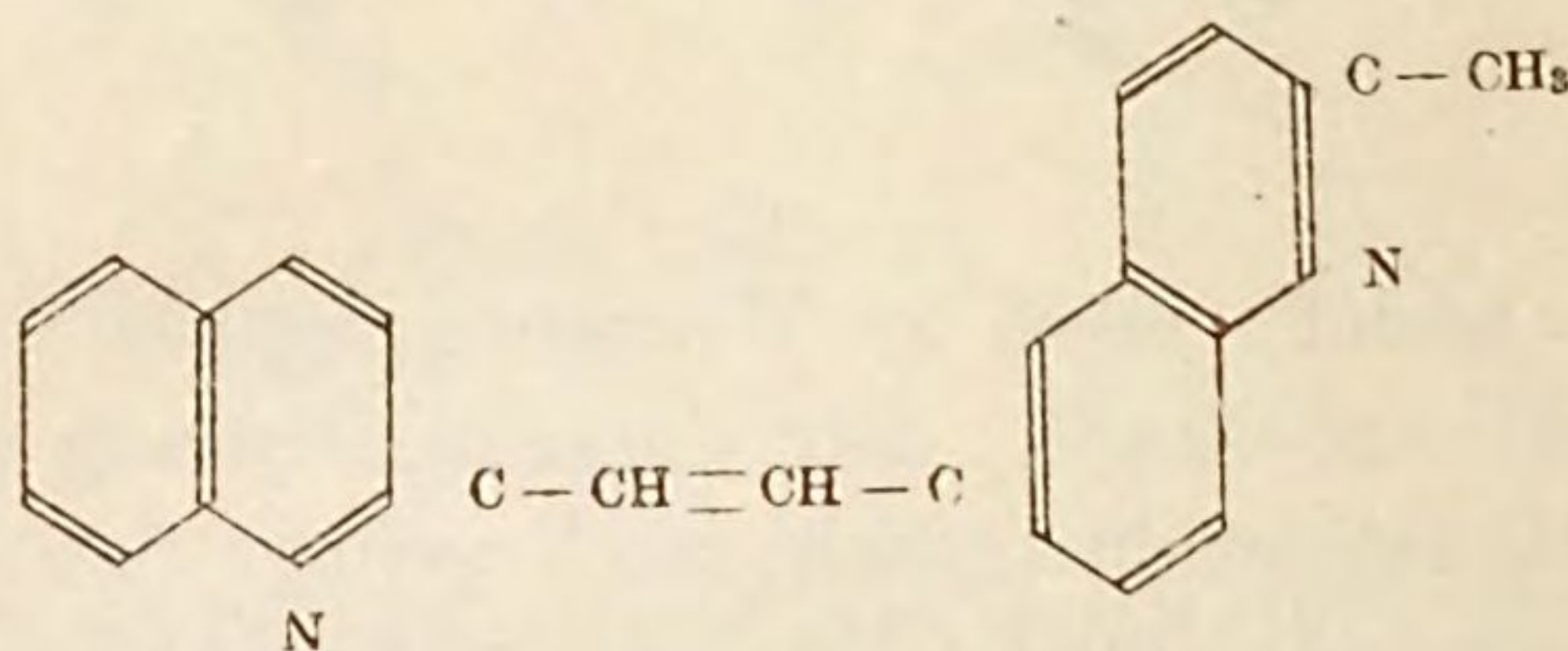
Durch zweimaligen Wassseraustritt und Oxydation zweier H-Atome zu Wasser entsteht das Aethylenchinolinchinaldin:

²¹⁾ Ber. XVIII. 3238. (s. o.)



das durchaus dieselbe Constitution besitzt, wie der von Miller und Kinkelin'sche Körper. (Vergl. S. 12).

Und selbst wenn man annimmt, der Ring schlosse sich nach oben



so würde doch derselbe Körper resultiren.

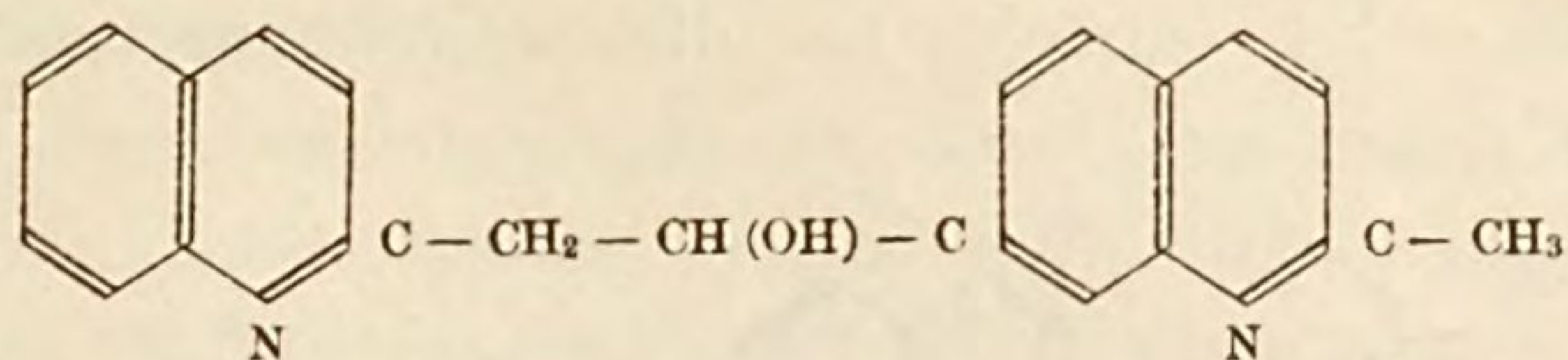
Die Eigenschaften der Bulach'schen und der von Miller und Kinkelin'schen Verbindung sind jedoch ganz verschieden unter einander. Während damals ein in fast allen Lösungsmitteln unlösliches gelbes Pulver vorlag, stellt der Körper jetzt röthliche, blättrige Krystalle dar, die leicht in Alkohol, Aether und Chloroform löslich sind. Während damals der Schmelzpunkt zu über 300° angegeben wurde, schmilzt die Substanz jetzt scharf bei 157,5°. Es liegt hier also offenbar ein Widerspruch vor, den Bulach allerdings nicht erwähnt.

Waren diese Körper Condensationsproducte, welche die Seitenkette zum Stickstoff in Parastellung enthielten, so sind in jüngster Zeit auch die Analogen dargestellt mit der Seitenkette in m-Stellung.

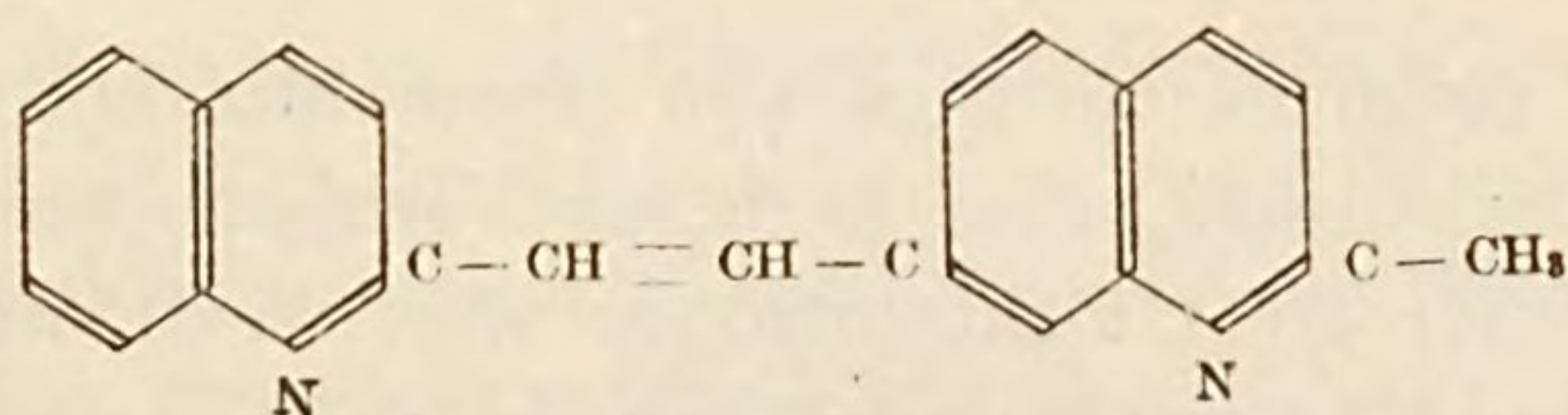
Eckhardt²²⁾ gewann aus m-Amidozimmtsäure, Paraldehyd und concentrirter Salzsäure die m-Chinaldinacrylsäure, die in derselben Weise wie die Paraverbindung in den m-Chinaldin-aldehyd verwandelt wurde. Aus diesem wurde dann mit Chinaldin

²²⁾ Ber. XXII. 271.

ein Condensationsproduct hergestellt, doch kann Eckhardt nicht entscheiden, ob er den Aldolkörper:

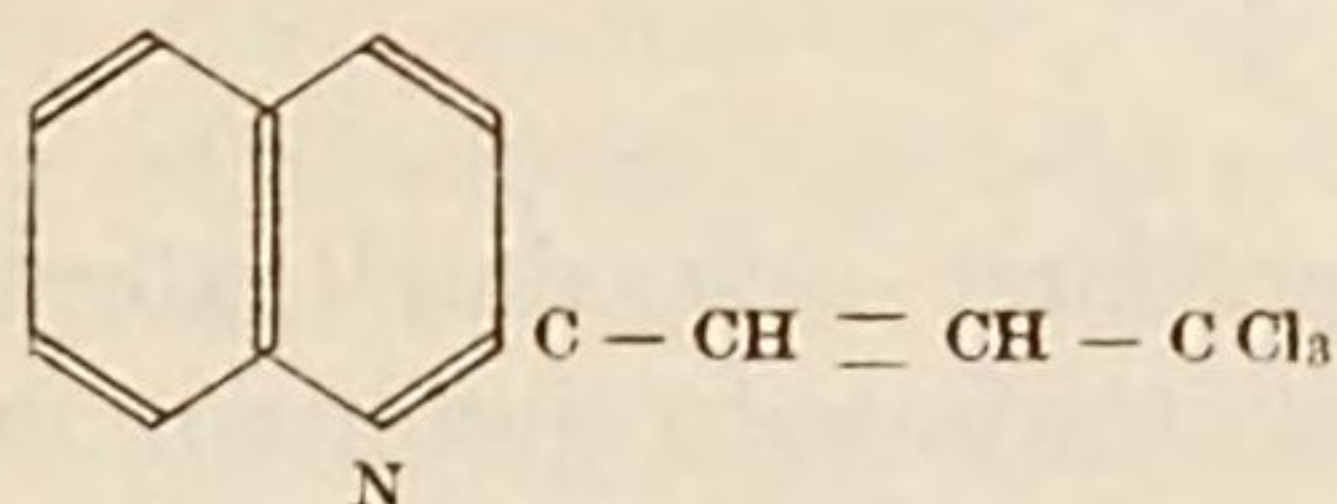


oder das eigentliche Condensationsproduct:

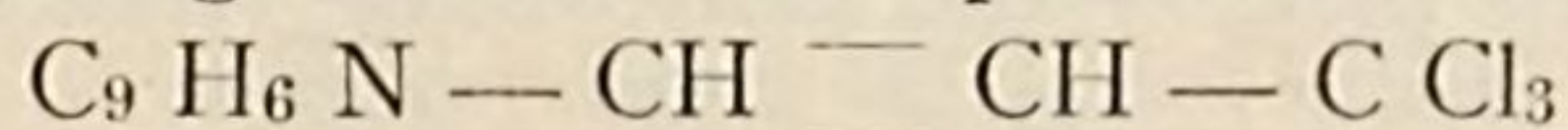


in Händen hat.

Im Jahre 1885 stellten von Miller und Spady²³⁾ die α -Chinolinacrylsäure dar, indem sie zunächst Chloral auf Chinaldin einwirken liessen. Nach analoger Reaction sollte daraus ein Körper entstehen



das Trichloraethylidenchinaldin, doch enthält die Verbindung der Analyse nach ein Molekül Wasser mehr. Wie die Verfasser angeben, tritt bis 140° kein Gewichtsverlust ein, bei höherer Temperatur aber Zersetzung. Sie lassen es dahingestellt, ob hier Krystall- oder Constitutionswasser vorliegt; wahrscheinlich aber werden sie den aldolartigen Körper unter Händen gehabt haben, um so mehr, da Einhorn²⁴⁾ angiebt, dass bei Zusatz von Chlorzink aus den genannten Componenten direct der Körper

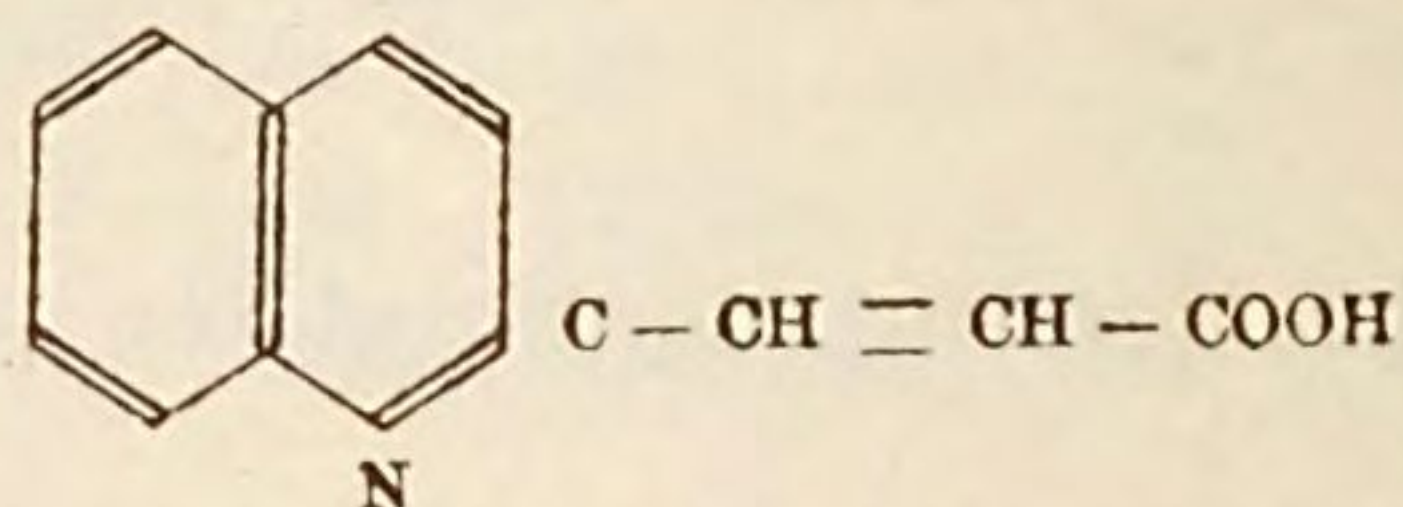


entsteht.

²³⁾ Ber. XVIII. 3402.

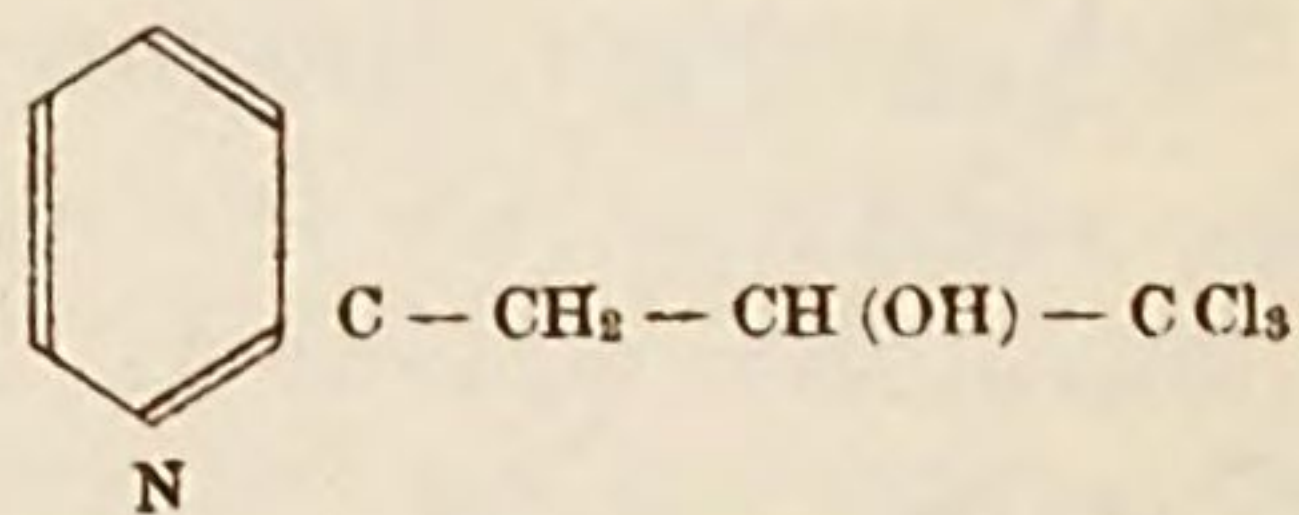
²⁴⁾ Ber. XVIII. 3465.

Durch Behandlung mit K_2CO_3 in der Wärme, oder nach Einhorn (loc. cit.) durch alkoholisches Kali verliert die Substanz das Chlor, und die Gruppe CCl_3 wird in Carboxyl umgewandelt. Es entsteht so die α -Chinolinacrylsäure von der Formel:

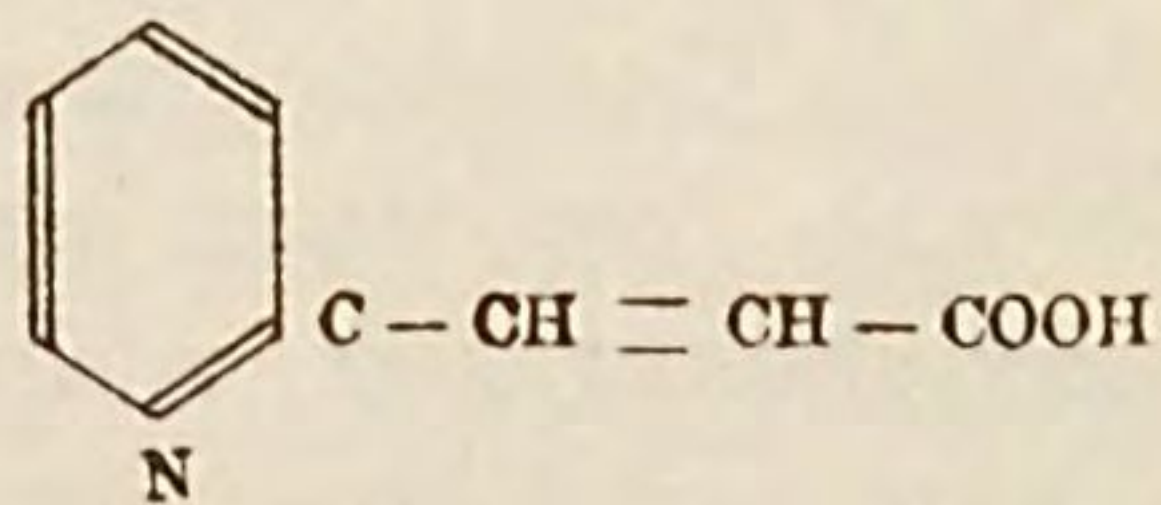


welche ebenfalls ein plus von einem Molekül Wasser enthält.

Die Ansicht, dass in diesen Verbindungen der Mittelgruppe das Wasser noch nicht entzogen war, wird durch die im vorigen Jahre von Einhorn und Liebrecht²⁵⁾ ausgeführten Versuche, nach welchen aus α -Picolin und Chloral das Trichlor- α -oxypropylpyridin entsteht,



bestätigt. Auch hier lässt sich durch alkoholisches Kali das Chlor entziehen und Carboxyl einführen unter Bildung von α -Pyridylacrylsäure, indem hier eine Wasserabspaltung aus der Mittelgruppe gleichzeitig vor sich geht:



Nach von Millers Vorgang haben dann im Jahre 1887 Brunner²⁶⁾, Eisele²⁷⁾ und Srpek²⁸⁾ die Einwirkung anderer Aldehyde auf

²⁵⁾ Ber. XX. 1592.

²⁶⁾ Ber. XX. 2041.

²⁷⁾ Ber. XX. 2043.

²⁸⁾ Ber. XX. 2044.

das Chinaldin studirt, Brunner wandte Isobutylaldehyd, Eisele Paraldehyd und Srp ek Furfurol an. Jener konnte nur das Aldolproduct, diese beiden nur die ungesättigten Verbindungen mit Sicherheit isoliren.

Den Condensationsvorgängen in der Chinolinreihe stellen sich jene an die Seite, welche in der Pyridinreihe ausgeführt sind. Zu ihnen ist theils das α -Picolin selbst verwendet worden, theils sind solche Homologen in Reaction gebracht, welche, neben andern Gruppen, in der α -Stellung ein Methyl enthalten; es scheint nämlich bis jetzt, dass nur die in der α -Stellung befindliche Methylgruppe mit Aldehyden in Reaction zu treten vermag. Zwar findet sich in der von Ladenburg ²⁹⁾ publicirten Zusammenstellung der Pyridin- und Piperidinbasen die Bemerkung, dass auch β -Picolin mit Benzaldehyd ein Condensationsproduct in Form einer festen Base liefere, doch ist dasselbe bis jetzt noch nicht näher untersucht.

Von allen einschlägigen Condensationen in der Pyridinreihe ist unstreitig diejenige zwischen α -Picolin und Paraldehyd die wichtigste; denn aus dieser Reaction ging das α -Allylpyridin hervor, dass nach der Reduction das Coniin lieferte. Es war also „hiedurch die erste vollständige Synthese eines Alkaloids realisirt, wenn man Alkaloide als diejenigen Pflanzenbasen definirt, welche mit dem Pyridin in näherer Beziehung stehen, oder überhaupt einen stickstoffhaltigen Kern besitzen!“³⁰⁾

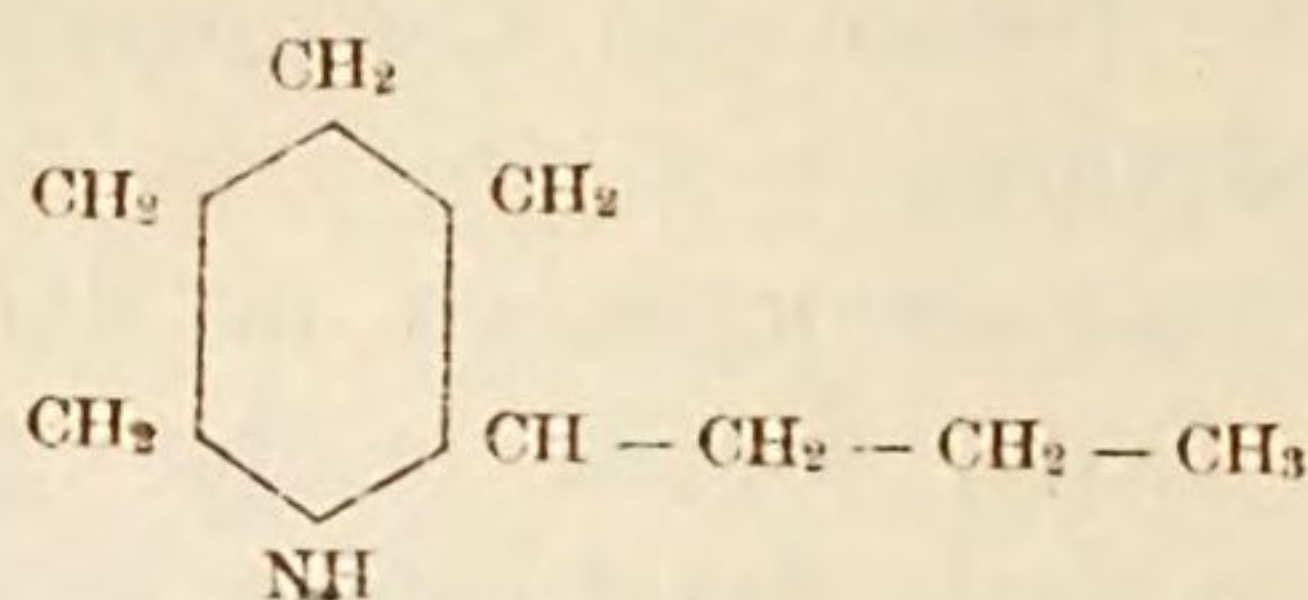
Ladenburg ³¹⁾ liess Paraldehyd auf α -Picolin bei 250 bis 260° einwirken, wobei eine Condensation im Sinne der Gleichung $C_5H_4N.CH_3 + OHC-CH_3 = C_5H_4N.CH=CH.CH_3 + H_2O$ stattfand. Die Ausbeute war ziemlich schlecht, doch konnte sie dadurch vermehrt werden, dass das beim Fraktioniren zurück-erhaltene α -Picolin wieder mit Paraldehyd eingeschmolzen wurde. Das so entstehende α -Allylpyridin vom Siedepunkt 190—195° zeigte einen deutlichen Conyringeruch und hatte stark basische Eigenschaften. Der Körper wurde dann der bekannten Reduction mit Natrium und Alkohol unterworfen, wobei sowohl im Kern

²⁹⁾ Ann. 247. I.

³⁰⁾ Ladenburg, Ber. XIX, 2583.

³¹⁾ Ber. XIX, 2578.

wie in der Seitenkette die doppelten Bindungen gesprengt werden und α -Normalpropylpiperidin, nämlich Coniin, entsteht:



Durch Vergleich der Eigenschaften dieser Base und ihrer Salze mit denen des natürlichen Coniins, sowie der physiologischen Wirkung beider, konnte die vollkommene Identität der Körper erwiesen werden.

Mittelst Zinkstaub führte Ladenburg dann das synthetische Coniin in Conyryn über, genau so wie Hofmann dieses aus natürlichem Coniin gewonnen hatte. Interessant ist hierbei die Thatsache, dass die von Hofmann für das aus natürlichem Coniin erhaltene Conyryn als charakteristisch angegebene blaue Fluorescenz zwar dem aus synthetischem Coniin hergestellten Rohmaterial auch zukommt, nicht aber den beiden gereinigten Basen³²⁾.

Auch die letzte Aufgabe, das synthetische Coniin in seine beiden optisch aktiven Componenten zu spalten, ist von Ladenburg in glänzender Weise gelöst worden. Nach vergeblichen Versuchen mit *Penicillium glaucum* gelang es schliesslich, durch fraktionirte Krystallisation der Lösung des rechtsweinsauren Salzes eine Trennung zu bewerkstelligen, durch welche zunächst das Rechts-Coniin mit einem Drehungswinkel von $+11^{\circ}46'$ (natürliches Coniin besitzt einen Drehungswinkel von $+11^{\circ}40'$) rein erhalten werden konnte. Das Links-Coniin wurde aus den Mutterlaugen des Rechts-Coniin-Jodcadmiumsalzes gewonnen; auch diese Base zeigte fast genau den gleichen Drehungswinkel nach links, wie unter denselben Bedingungen das Coniin nach rechts.

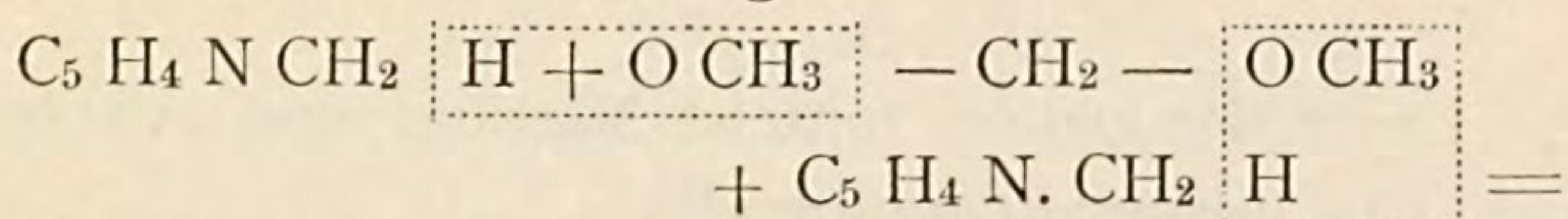
Bei diesen Untersuchungen erwähnt Ladenburg³³⁾ auch die interessante Thatsache, dass im synthetischen Coniin ein Körper vorliegt, dessen eines Kohlenstoffatom ein asymmetrisches

³²⁾ Ber. XIX, 2580.

³³⁾ Ber. XIX, 2584.

ist, und der somit als weitere Stütze der van't Hoff-Le Bel'schen Hypothese angesehen werden kann.

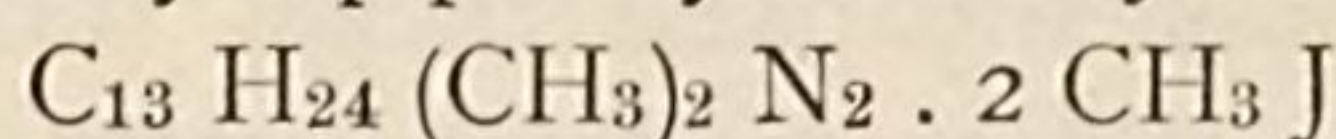
In jüngster Zeit hat Ladenburg³⁴⁾ die Condensation von α -Picolin mit Aldehyden in anderer Richtung weiter ausgedehnt und ist so zu dem in mehrfacher Beziehung interessanten Dipicolylmethan gelangt. Durch Erhitzen von Methylal mit α -Picolin unter Zusatz von etwas Chlorzink konnte unter Austritt von zwei Molekülen Methylalkohol eine Anlagerung von zwei Picolinresten an den Aldehydrest bewirkt werden. Es entsteht so nach der Gleichung:



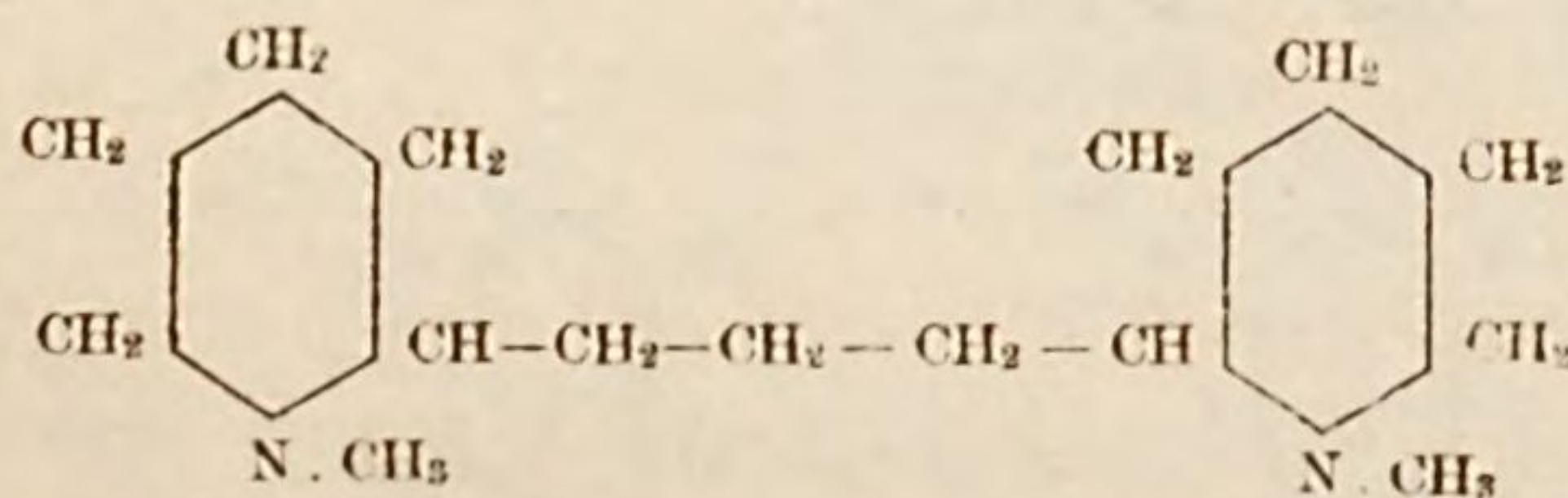
$\text{C}_5\text{H}_4\text{N} \cdot \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{N} + 2\text{CH}_3\text{OH}$
das Dipicolylmethan, eine starke zweisäurige Base vom Siedepunkt $319-323^\circ$ und einem an Allylpyridin erinnernden Geruch.

Durch Reduction nach der Ladenburg'schen Methode entsteht daraus das Dipipecolylmethan, $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{N}_2$, eine weisse, nicht hygroskopische krystallinische Masse vom Schmelzpunkt $52-54^\circ$. Im Geruch erinnert es an Piperidin.

Die Base ist disekundärer Natur, wie sich aus ihrem Verhalten gegen salpetrige Säure und Jodmethyl ergibt. Mit ersterer entsteht ein Nitrosamin, mit letzterem neben einem Ammoniumjodür, dem Tetramethyldipipecolylmethanjodür,



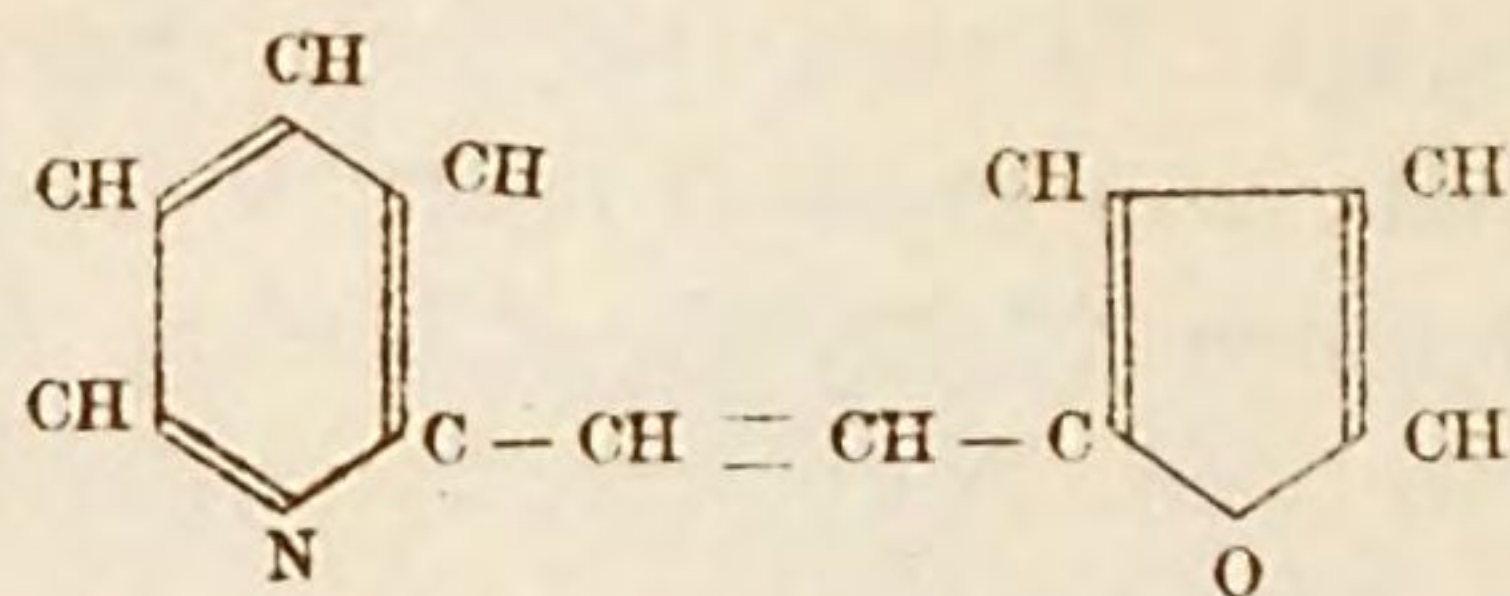
noch eine tertiäre Base. Letztere ist besonders interessant wegen ihrer nahen Beziehung zum Spartein. Sie enthält vier H-Atome mehr als dieses, und ihre Constitution wird durch die Formel:



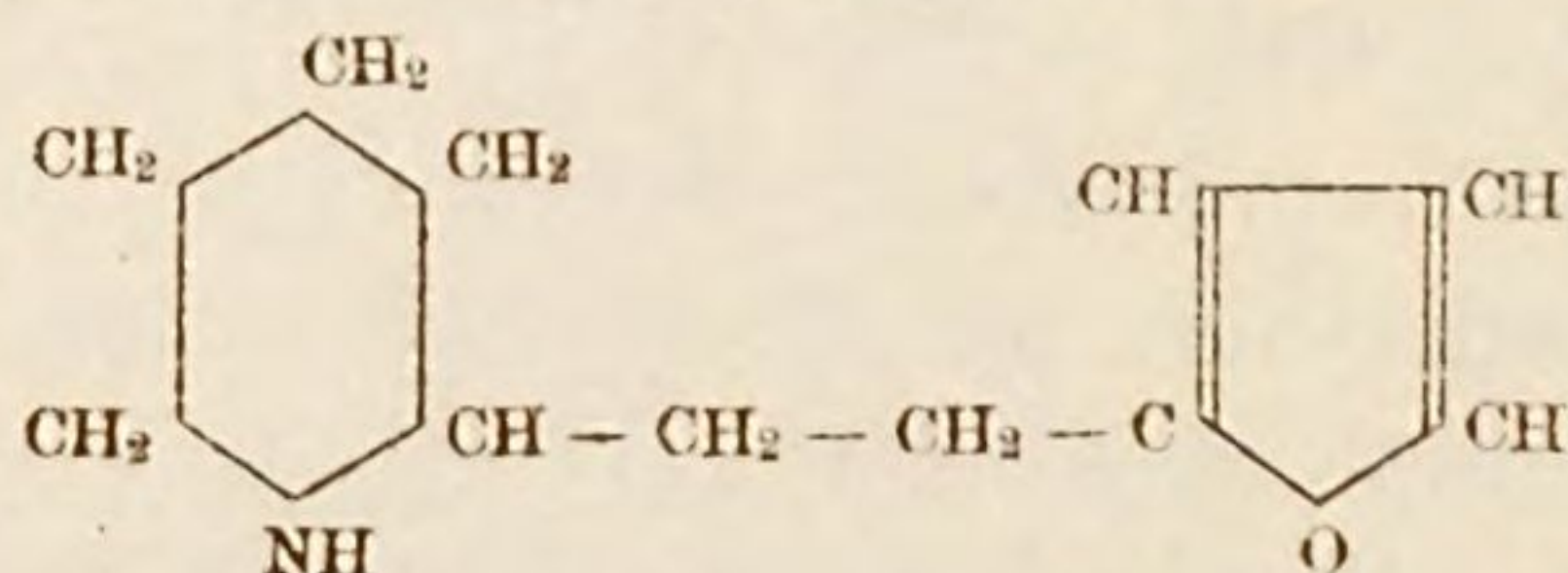
ausgedrückt.

³⁴⁾ Ber. XXI, 3099.

Schon etwas früher war das α -Picolin zur Condensation mit andern Aldehyden herangezogen worden. Merck³⁵⁾ erhitzte gleiche Mengen Furfurol und α -Picolin auf 160—170° unter Zusatz von etwas Chlorzink, wodurch unter Wasseraustritt das Furfuraethenpyridin

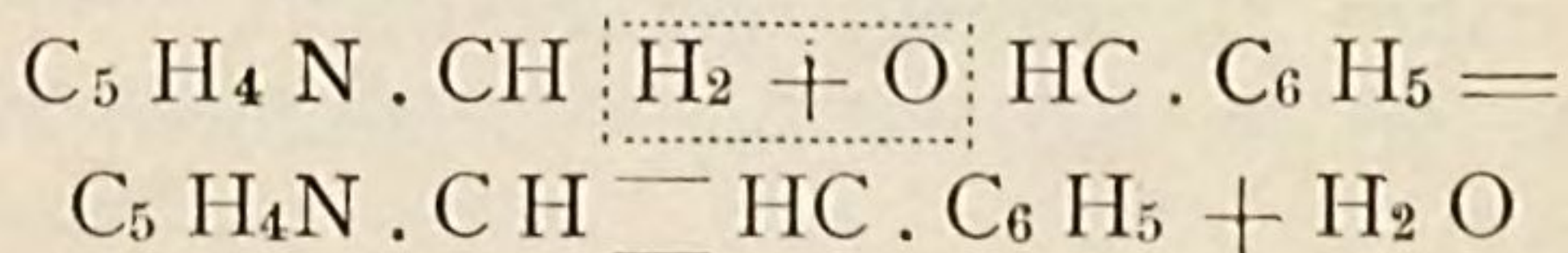


entstand. Durch Reduction mittelst Natrium und Alkohol liess sich daraus das Furfuraethanpiperidin

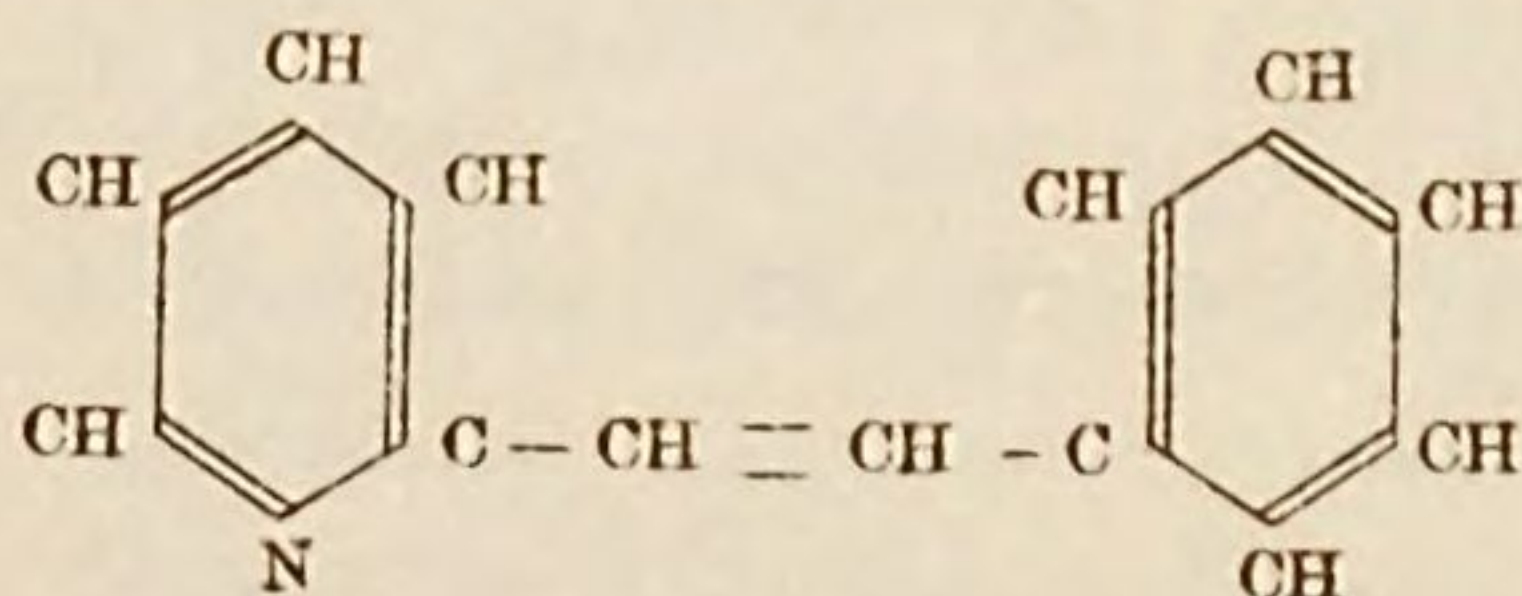


gewinnen. Der Körper gehört seinen Eigenschaften nach zu den Piperidinbasen, auch ist er physiologisch sehr stark wirksam. Ein analysenreines Bromadditionsproduct konnte nicht erhalten werden, doch wurde constatirt, dass trocknes Brom ohne Bromwasserstoffentwicklung auf das Furfuraethenpyridin einwirkt.

Andrerseits liess Baurath³⁶⁾ auf α -Picolin Benzaldehyd einwirken. Auch in diesem Fall fand unter Wasseraustritt eine Condensation statt nach der Gleichung:



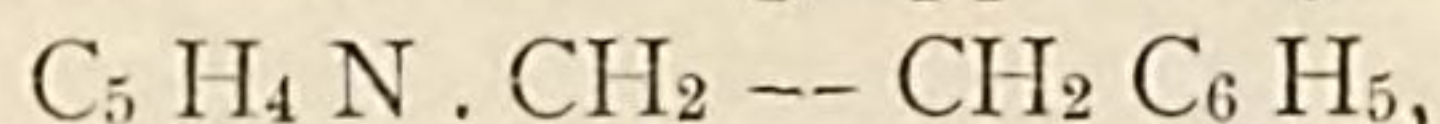
Die entstehende Base, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}$



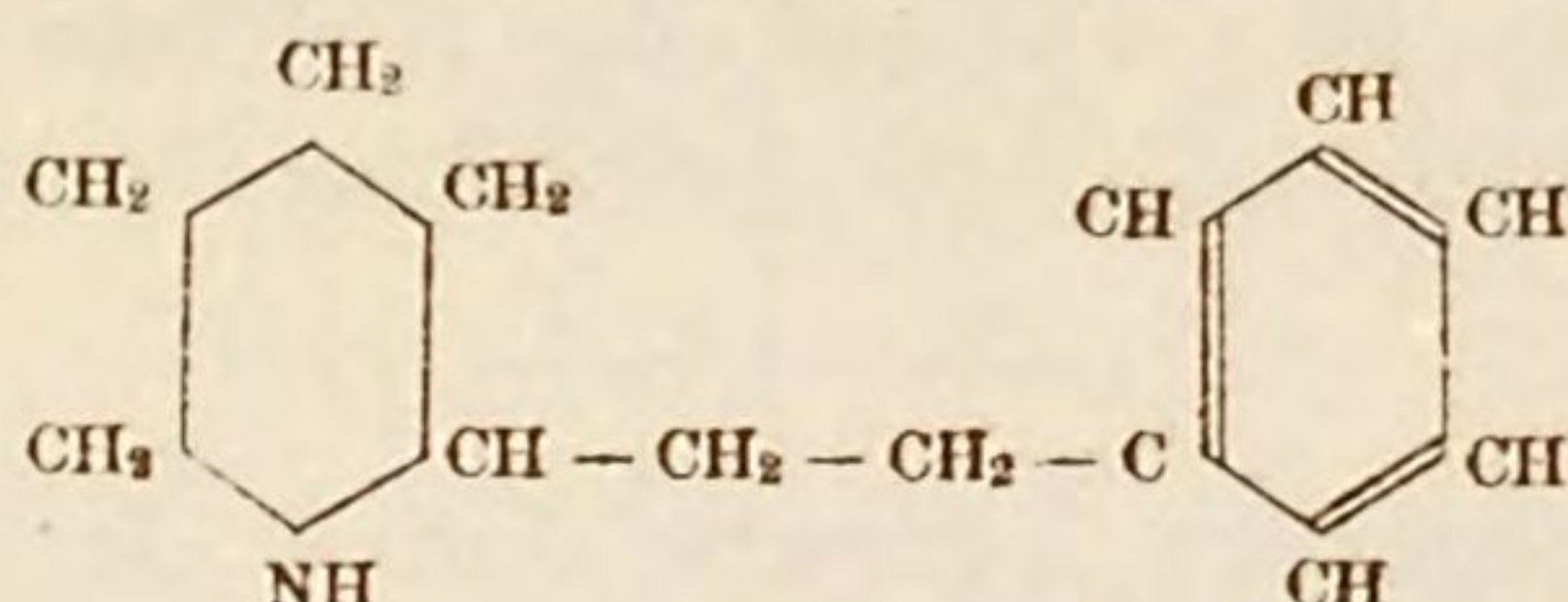
³⁵⁾ Ber. XXI. 2709.

³⁶⁾ Ber. XX. 2719 und XXI. 818.

nennt er α -Stilbazol³⁷⁾, sie ist fest und bildet eine Reihe gut krystallisirender Salze. Durch Brom erhält er ohne Bromwasserstoffentwicklung ein Bromadditionsproduct, durch Reduction mit Jodwasserstoff eine in der Mittelgruppe dihydrierte Base:



mit Natrium und Alkohol endlich durch Addition von acht Wasserstoff-Atomen das α -Stilbazolin, $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}$



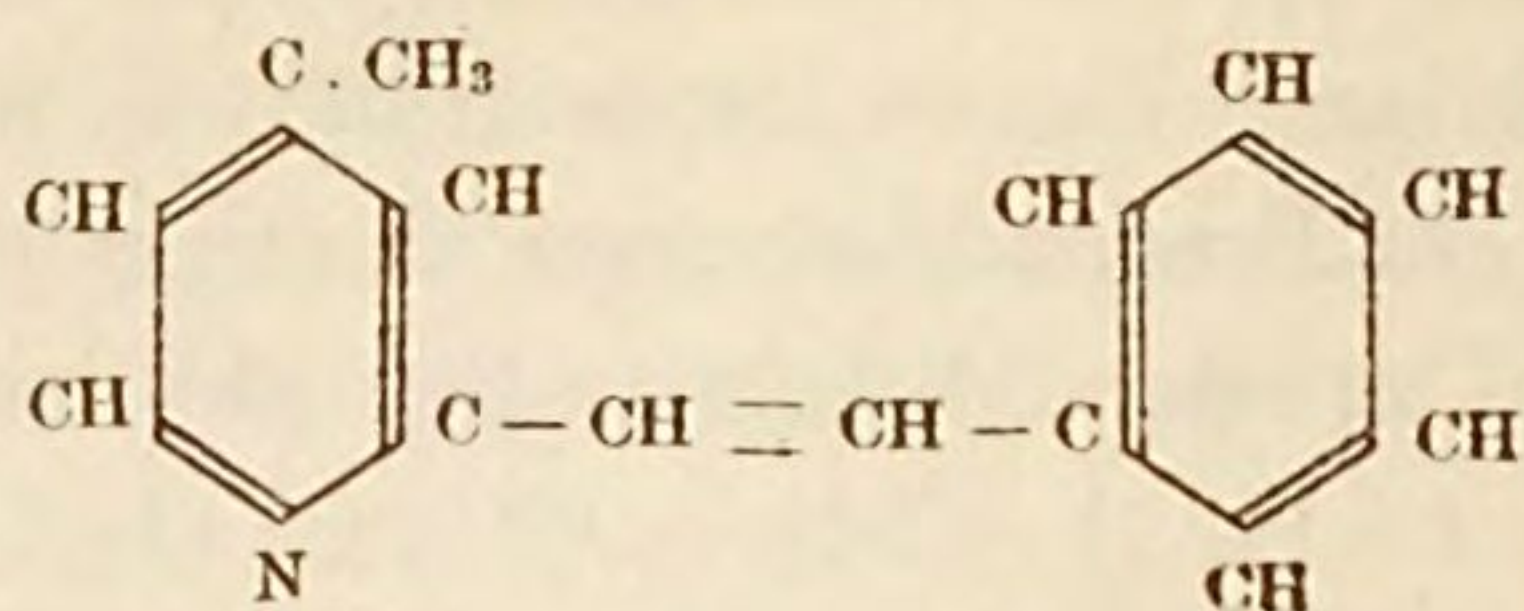
Diese Base ist sekundär, wie sich aus der Bildung einer Nitrosoverbindung ergibt. Auch physiologisch ist die Base wirksam; die Wirkungsintensität stellt sich nach Falck zu 78,8 % von der des Coniins. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat wird das Molekül gespalten, und es entsteht Picolinsäure neben Benzoësäure.

Ein Homologes des α -Stilbazols ist das von Bachér³⁸⁾ dargestellte Methyl-Stilbazol, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}$, das aus α - γ -Lutidin und Benzaldehyd in analoger Weise wie das α -Stilbazol gewonnen wurde. Auch bei diesem Körper konnte ein Bromadditionsproduct, eine Di- und eine Octohydroverbindung erhalten werden, nur konnte Bachér leider nicht genau entscheiden, ob er α -Methyl- γ -Stilbazol oder γ -Methyl- α -Stilbazol in Händen hatte. Es zeigte sich nämlich bei der Oxydation, dass die zu erwartende γ -Methyl-Picolinsäure ausserordentlich leicht zu Lutidinsäure oxydirbar sei, so dass Bachér nicht mit Bestimmtheit angeben konnte, ob die erhaltene Säure mit der von Böttinger³⁹⁾ beschriebenen α -Methyl- γ -Pyridincarbonsäure oder mit der γ -Methyl-Picolinsäure identisch war. Es ist jedoch der letztere Fall der wahrscheinlichere, da bisher nur solche Condensationen bekannt sind, bei denen eine α -Methylgruppe in Reaction gebracht wurde. Dem Methyl-Stilbazol dürfte also wohl die Constitution:

³⁷⁾ Zur Nomenclatur siehe Ber. XXI. 818 und Inaug.-Diss. 15.

³⁸⁾ Ber. XXI. 3071.

³⁹⁾ Ber. XIV, 68.



zukommen. Es ist übrigens bemerkenswerth, dass dieses Methylstilbazol flüssig ist, während das α -Stilbazol sowohl, wie das unten zu beschreibende Aethyl- α -Stilbazol feste Körper darstellen.

Die vorliegenden Versuche sind in der Absicht angestellt, ein weiteres Homologes in dieser Reihe der Stilbazolbasen darzustellen, also eine Base von der Formel $C_{15}H_{15}N$. Unter den Collidinen — von denen hier, analog der Bildung von Stilbazol aus α -Picolin und Methyl-Stilbazol aus Lutidin, eines zur Verwendung kommen musste — ist das Aldehydcollidin jetzt am leichtesten zugänglich; wenn also diese Base eine Methylgruppe in der α -Stellung enthält, so durfte ein Erfolg der Reaction erwartet werden.

Dieser Nachweis ist aber in entscheidender Weise neuerdings von Dürkopf und Schlaugk erbracht worden, nachdem man sich früher schon eingehend mit der Constitution dieser Base beschäftigt hatte.

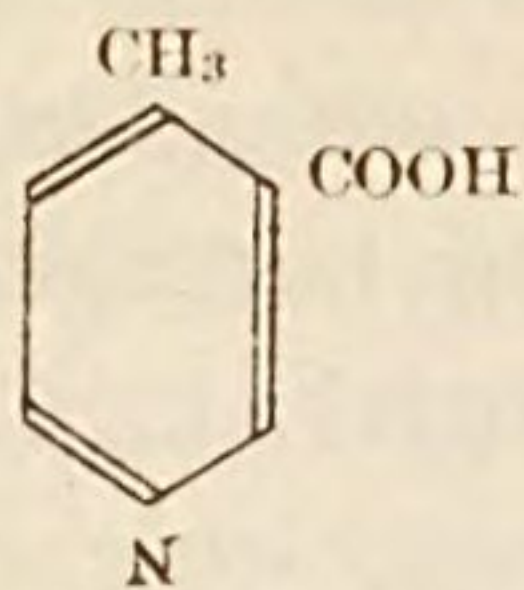
Die ersten, welche in dieser Richtung Versuche anstellten, waren Ador und Baeyer⁴⁰⁾; sie liessen starke Oxydationsmittel auf die Base einwirken, erhielten aber nur Producte, welche von einer völligen Zerstörung des Collidins herrührten, so dass ein Rückschluss auf die Constitution nicht gezogen werden konnte.

Später ist dann Wischnegradsky⁴¹⁾ der Frage über den Bau des Collidinmoleküls nähergetreten. Er führte die Oxydation mit bichromsaurem Kali und Schwefelsäure aus, wobei er eine Säure $C_8H_7NO_4$, Methylpyridindicarbonsäure erhalten zu haben glaubte. Da er hieraus α -Picolin darstellen konnte, so sah er das Collidin als Trimethylpyridin an.

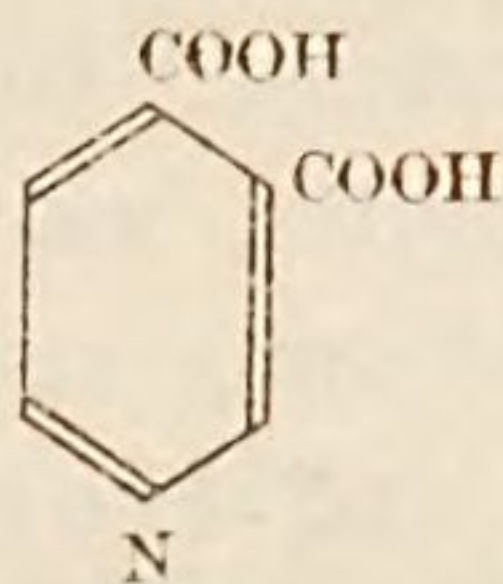
⁴⁰⁾ Ann. 155, 300.

⁴¹⁾ Ber. XII. 1507.

Im Jahre 1886 hat Dürkopf⁴²⁾ dann die Oxydation des Aldehydcollidins wieder aufgenommen, in der Absicht, die Dimethylmonocarbonsäure darzustellen, welche entstehen musste, wenn das Collidin Trimethylpyridin war. Er erhielt jedoch statt derselben eine Monomethylcarbonsäure, die ihrem Verhalten nach mit der Homonicotinsäure



identisch zu sein schien. Da er nun auch durch erschöpfende Oxydation eine Dicarbonsäure gewann, welche sich in ihren Eigenschaften denen der Cinchomeronsäure



anschloss, so war zunächst damit bewiesen, dass das Aldehydcollidin kein Trimethyl-, sondern ein Methyl-Aethyl-Pyridin sei. Die Frage nach dem Ort dieser Gruppen entscheidet Dürkopf durch folgende hübsche Ueberlegung. Durch Oxydation von Lepidin entsteht Methylchinolinsäure, und hieraus Homonicotinsäure und weiter Cinchomeronsäure. Diese hat aber die eine Carboxylgruppe in γ -Stellung, und da sie aus Methylchinolinsäure und Lepidin hervorgeht, so muss in diesen beiden Körpern sowohl, wie in der Homonicotinsäure das Methyl ebenfalls in γ -Stellung sich befinden. Da nun Homonicotinsäure das eine Oxydationsproduct des Collidins ist, so ist der Schluss berechtigt, dass die Methylgruppe im Collidin in γ -, die Aethylgruppe aber (wegen der Entstehung der Cinchomeronsäure als zweiten Oxydationsproductes) in β -Stellung steht. Das Collidin hätte somit identisch

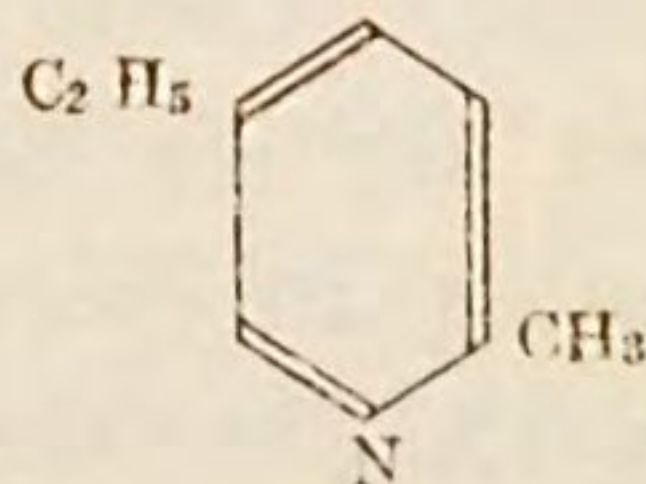
⁴²⁾ Inaug.-Diss. 28.

sein müssen mit der von Oechsner de Coninck⁴³⁾ aus Brucin gewonnenen Base, doch stand dem die bedeutende Siedepunktsdifferenz entgegen.

In einer späteren Arbeit, die Dürkopf gemeinsam mit Schlaugk⁴⁴⁾ ausführte, wurde jedoch gezeigt, dass diese Vermuthung über die Stellung der Alkylgruppen nicht zutreffend war. Ersterer hatte inzwischen eine ausgiebige Methode zur Darstellung des Collidins gefunden, somit konnten jetzt grössere Mengen zur Untersuchung herangezogen werden.

Dürkopf und Schlaugk stellten zunächst fest, dass die Methylmonocarbonsäure, welche durch gemässigte Oxydation aus dem Collidin entsteht, nicht Homonicotinsäure ist, sondern das Methyl in α -Stellung hat. Die Säure lieferte nämlich, mit Kalk erhitzt, α -Picolin, das durch Siedepunkt, specifisches Gewicht und Quecksilberdoppelsalz mit der von Lange⁴⁵⁾ dargestellten synthetischen Base identificirt wurde.

Auch die Dicarbonsäure, welche sich bei erschöpfender Oxydation des Collidins bildet, war früher falsch erkannt worden. Sie stellte sich als Isocinchomeronsäure (α - β') heraus und zeigte genau die von Weidel und Herzig⁴⁶⁾ für diese Säure angegebenen Eigenschaften. Durch Ueberführung derselben in Nicotinsäure mittelst Eisessig, also Abspaltung der α -Carboxylgruppe, wie es Weidel und Herzig bei der Isocinchomeronsäure gelungen war, durfte auch der letzte Zweifel an der Identität beider Säuren als beseitigt angesehen werden, so dass nach diesen Untersuchungen die Constitution des Collidins in folgender Weise



als erwiesen betrachtet werden kann.

⁴³⁾ Bull. Soc. chim. 42. 100.

⁴⁴⁾ Ber. XX. 1660 und XXI. 294.

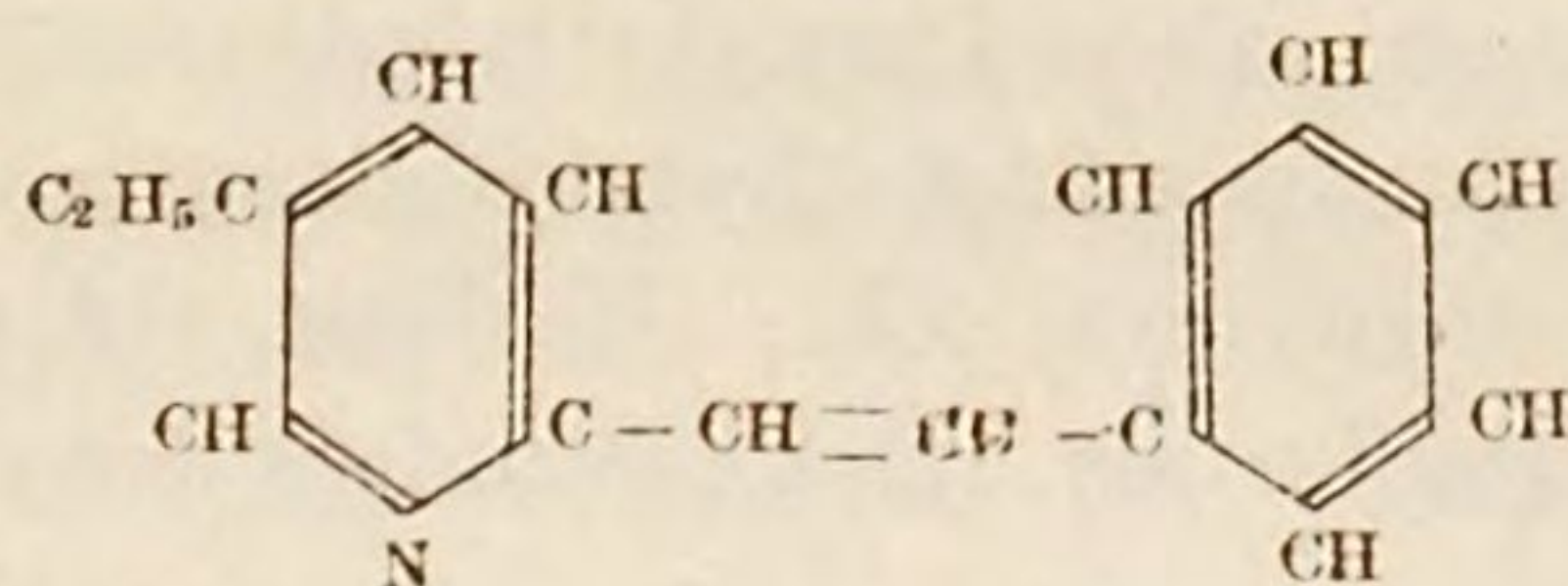
⁴⁵⁾ Ber. XVIII. 3437.

⁴⁶⁾ Monatshefte f. Ch. I. 5.

Eine Erklärung für die Entstehung dieser Base aus Paraldehyd und Aldehydammoniak, in welchen beiden eine Aethylgruppe nicht vorhanden ist, kann nur etwas gezwungen, nämlich durch Annahme einer Umlagerung gegeben werden⁴⁷⁾.

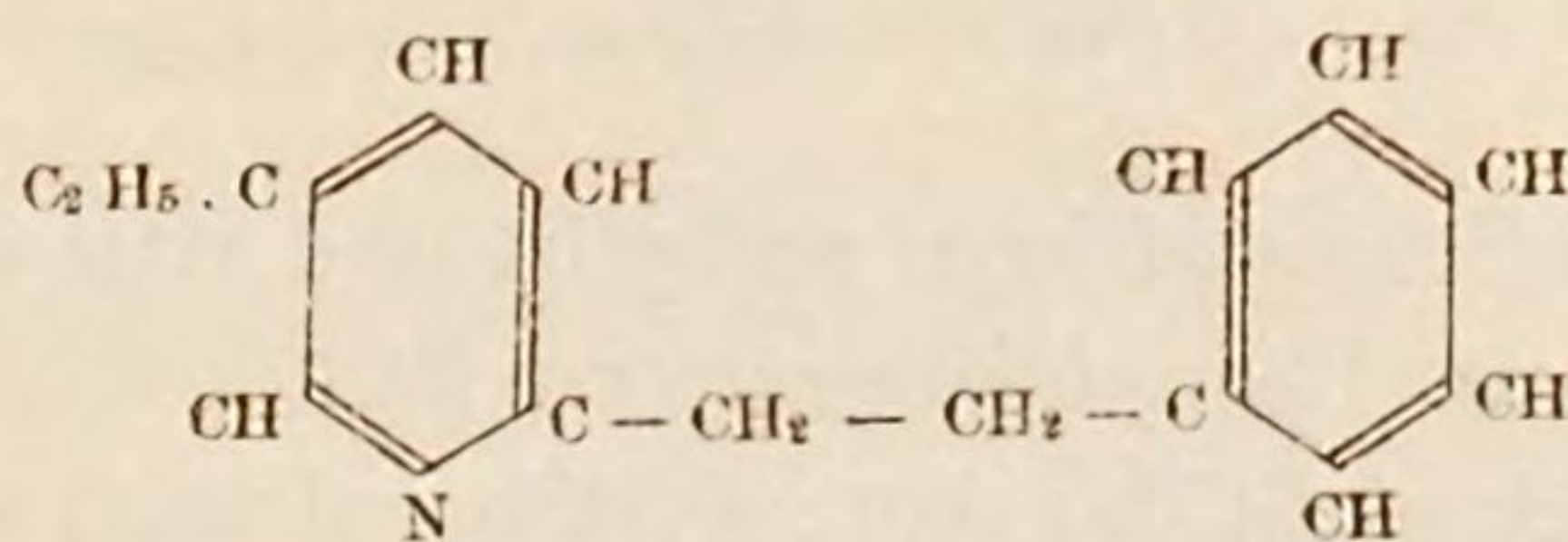
Es lag also in dem Aldehydcollidin eine Base vor, welche in der α -Stellung eine Methylgruppe besitzt, so dass, wie aus obigen Darlegungen hervorgeht, eine Condensation mit einem Aldehyd von Erfolg sein durfte. Durch die Verwendung von Benzaldehyd war es dann wahrscheinlich gemacht, ein weiteres Homologes in der Reihe der Stilbazolbasen zu gewinnen, ein Aethyl- α -Stilbazol. Diese Erwartungen haben sich durchaus bestätigt. Es gelang, wie unten näher auszuführen, das

β' -Aethyl- α -Stilbazol



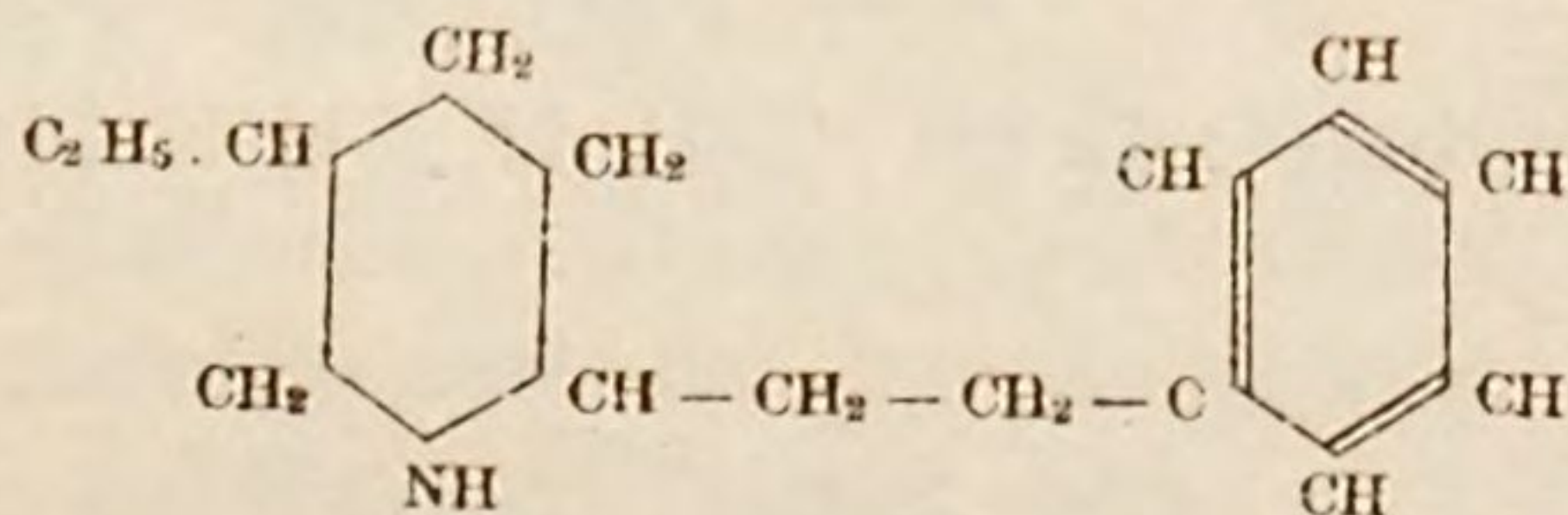
und seine Reductionsproducte, das

Dihydro- β' -Aethyl- α -Stilbazol



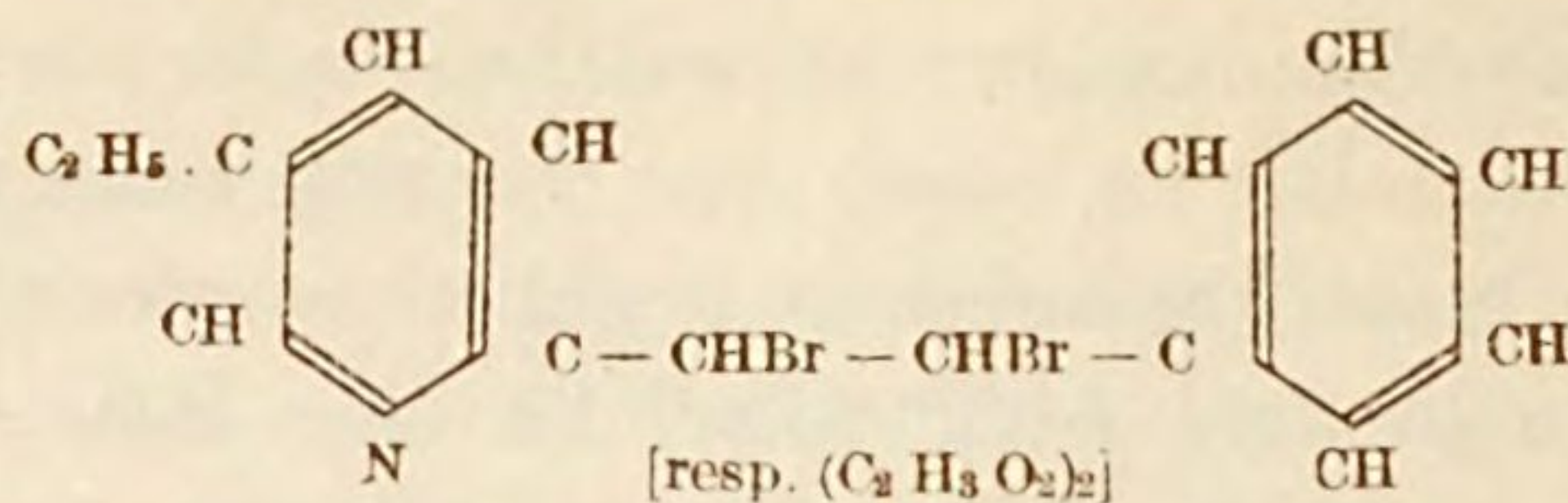
und das

β' -Aethyl- α -Stilbazolin



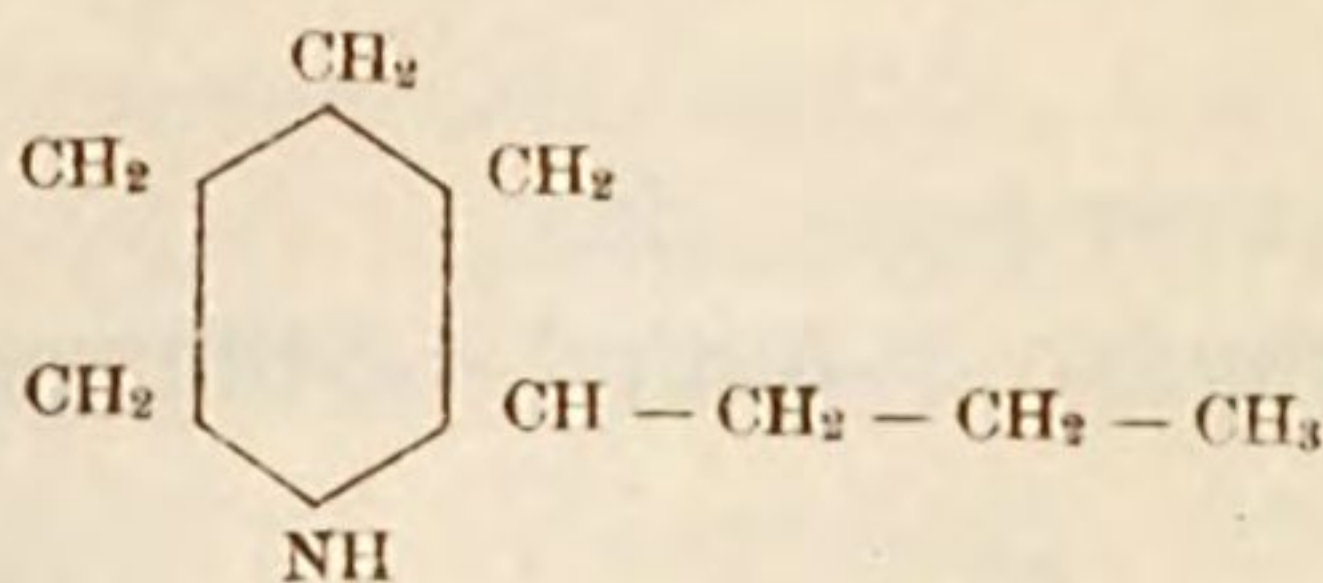
sowie das **Brom- und Acetyladditionsproduct**

⁴⁷⁾ Dürkopp und Schlaugk, Ber. XXI, 296.



darzustellen. Auch wurde durch Oxydation die Constitution der Base festgestellt.

Bemerkt sei noch, dass das β' -Aethyl- α -Stilbazol in verschiedener Weise aufgefasst werden kann. Wie die gewählte Nomenclatur anzeigt, ist es einerseits ein aethylirtes Stilbazol, andererseits lässt es sich aber als Aethylen ansehen, in dem ein H durch Phenyl, eins des zweiten Kohlenstoffatoms durch Aethylpyridyl ersetzt ist, also Phenyl-Aethylpyridyl-Aethylen; dementsprechend würde das β' -Aethyl- α -Stilbazolin als Phenyl-Aethylpiperidylaethan anzusehen sein. Es lässt sich aber auch speciell das Aethyl-Stilbazolin als ein Verwandtes vom Coniin auffassen,



in welchem der Stickstoffkern aethylirt und statt der endständigen Methylgruppe ein Phenyl eingetreten ist.

Schliesslich steht das Aethyl-Stilbazol auch zu einem Kohlenwasserstoff, dem Stilben der Constitution nach in näherer Beziehung, indem der eine Kern durch Aethylpyridyl Ersetzung gefunden hat.

Stilben: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$

Aethyl-Stilbazol: $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_5\text{H}_3\text{N} \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$

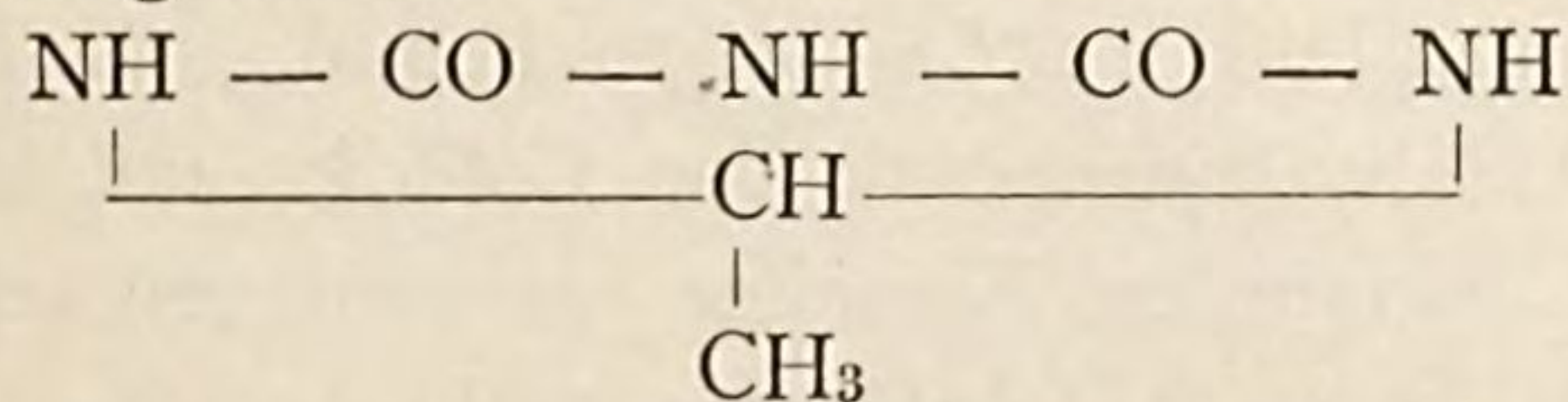
I.

Darstellung des Aldehydcollidins.

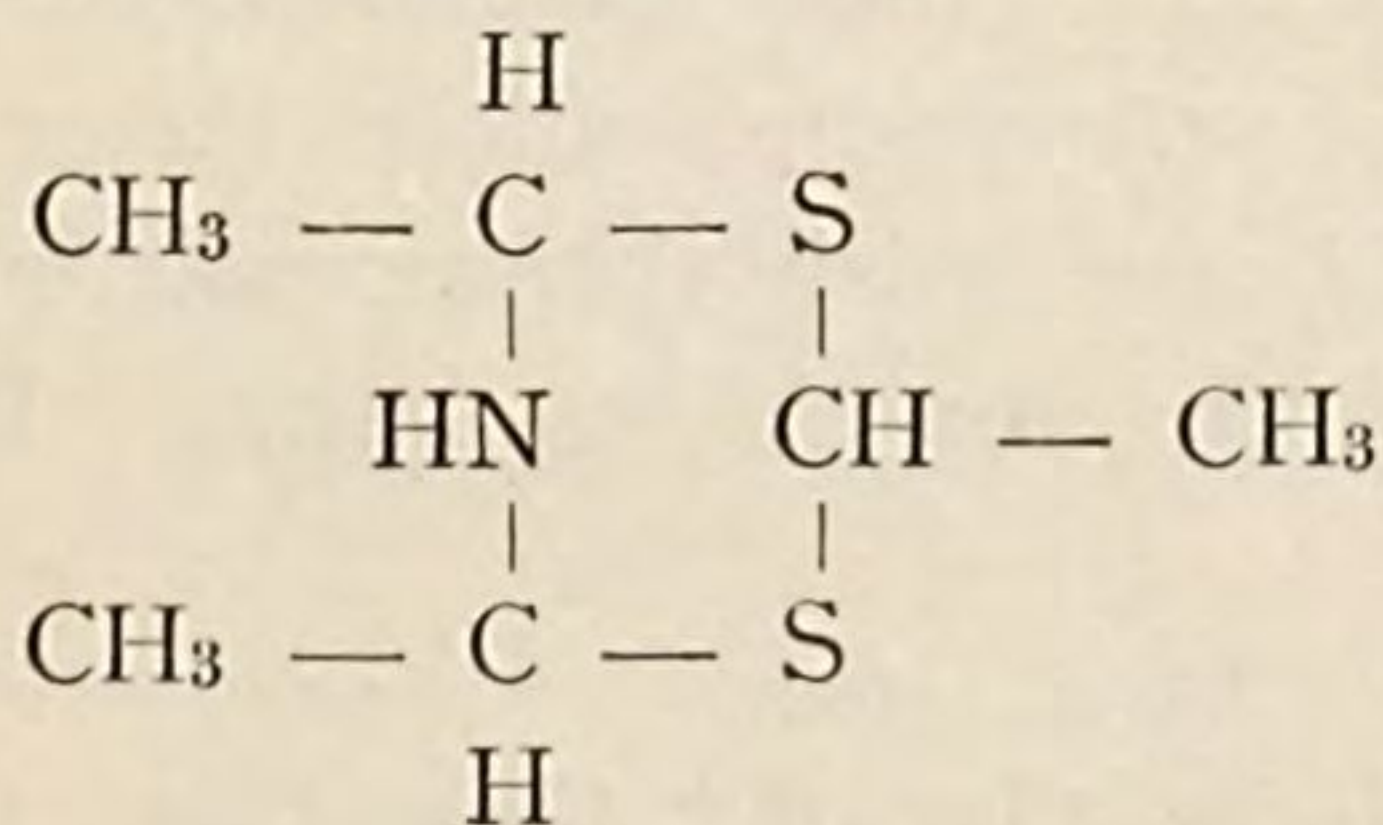
Unter den Pyridinbasen $C_8 H_{11} N$ nimmt das Aldehydcollidin unstreitig eine hervorragende Stellung ein, weil es dasjenige Collidin ist, welches synthetisch jetzt am leichtesten zugänglich ist. Die beste Darstellungsmethode stammt von Dürkopp⁴⁹⁾ (1887) und besteht in der Einwirkung von Aldehydammoniak auf Paraldehyd.

Was ältere Reactionen betrifft, bei denen das Aldehydcollidin entsteht, so seien hier kurz folgende angeführt:

Im Jahre 1846 beobachteten Liebig und Wöhler⁵⁰⁾ beim Erhitzen von Trigensäure



und 1847 beim Destilliren von Thialdin



über gelöschten Kalk das Auftreten einer öligen Base, die sie allerdings dem Geruche nach für Chinolin hielten. In derselben glaubten Ador und Baeyer⁵¹⁾ aber später das Aldehydcollidin

⁴⁹⁾ Ber. XX. 444.

⁵⁰⁾ Ann. 59. 296.

⁵¹⁾ Ann. 155. 295.

erkennen zu müssen, und es gelang Herzig⁵²⁾ im Jahre 1881 thatsächlich nachzuweisen, dass beim Erhitzen von Trigensäure neben einer grossen Menge von Ammoniak Collidin entsteht.

Die erste eigentliche Synthese der vorliegenden Base führte 1857 v. Babo⁵³⁾ aus, indem er Aldehydammoniak in Röhren auf 120° erhitzte und das Reactionsproduct, Tetracetylammuniumoxydhydrat, dann destillirte. Ein Jahr später stellten Heintz und Wislicenus⁵⁴⁾ durch Erwärmen von Aldehydammoniak das Tetrelallylammuniumoxydhydrat, $C_8 H_{13} NO$ dar, das unter Zersetzung bei 180° neben Ammoniak eine ölige Base lieferte, welche Ador und Baeyer⁵⁵⁾ auch für Aldehydcollidin hielten. 1867 erhielt Baeyer⁵⁶⁾ beim Erhitzen von Aldehydammoniak mit Harnstoff eine nach Coniin riechende flüchtige Base; er bezeichnete sie, dem Ausgangsmaterial entsprechend, als Aldehydin. Denselben Körper gewann er⁵⁷⁾ durch Zugabe von Ammoniumacetat zu den genannten Reactiven und Erhitzen auf 120—130°. Seine Base von der Zusammensetzung $C_8 H_{11} N$ sott bei 175°.

Nachdem Schiff⁵⁸⁾ zuerst Aldehydammoniak mit Alkohol erhitzt hatte und aus dem erhaltenen Basengemisch das Collidin mit Hülfe des Platinsalzes nachgewiesen hatte, waren Ador und Baeyer⁵⁹⁾ in den Jahren 1868—1870 bemüht, die Reaction, nach welcher aus Aldehydammoniak das Collidin entsteht, näher zu studiren. Die genannten Forscher konnten feststellen, dass sich beim Erhitzen von Aldehydammoniak hauptsächlich Collidin bildet, und glaubten daher annehmen zu dürfen, dass in allen früheren Fällen, wo pyridinähnliche Basen von der Zusammensetzung $C_8 H_{11} N$ aus Aldehydammoniak entstanden waren, auch das Aldehydcollidin vorgelegen hatte. Die Einführung dieses

⁵²⁾ Monatsh. f. Ch. 11. 401.

⁵³⁾ Jahresb. f. Ch. 1857. 387; Chem. Centr. 1858. 216; Journ. f. pr. Ch. 72. 96. 100.

⁵⁴⁾ Pogg. Ann. 105, 577; Jahresbericht f. Ch. 1858, 347; Berl. Akad. Ber. 1858, 520. Journ. f. prakt. Ch. 76, 116. Chem. Centr. 1859, 61.

⁵⁵⁾ Ann. 155. 310.

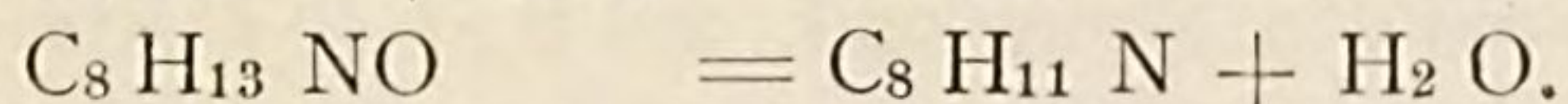
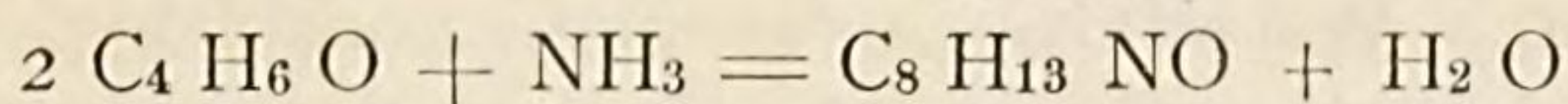
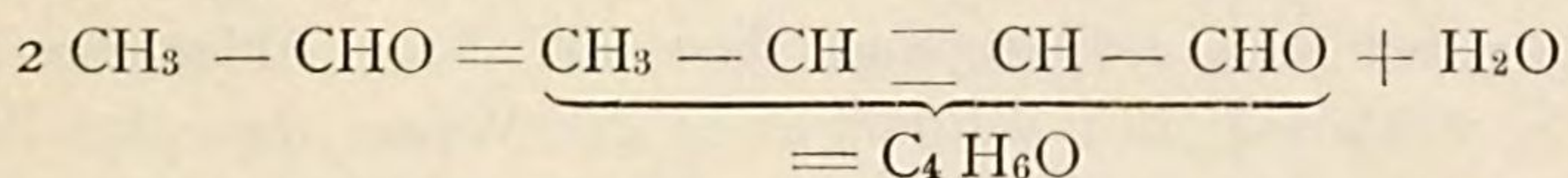
⁵⁶⁾ Ann. Suppl. V. 94.

⁵⁷⁾ Ber. 1, 189.

⁵⁸⁾ Ann. Suppl. VI. 19.

⁵⁹⁾ Ann. 155. 294.

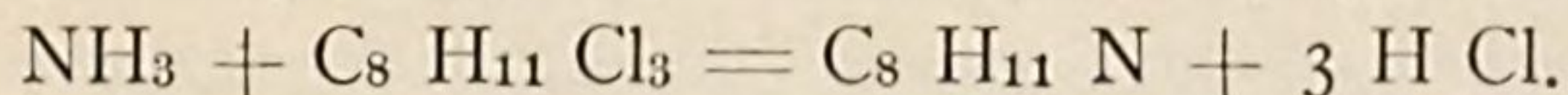
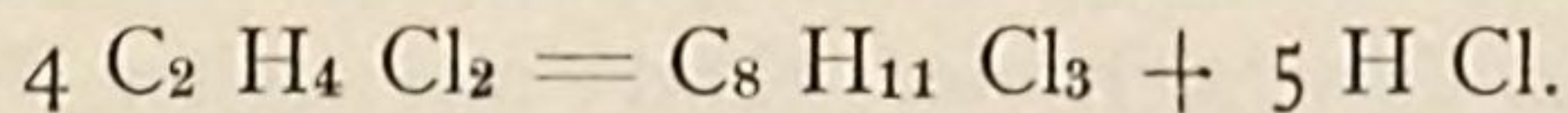
Namens stammt aus einer Arbeit Baeyers ⁶⁰⁾ vom Jahre 1869, in der er auch eine Erklärung der Reaction giebt. Er nimmt an, dass zuerst zwei Moleküle Aldehyd unter Wasserverlust zu Crotonaldehyd zusammentreten. Durch Vereinigung mit Ammoniak und weitere Abspaltung von Wasser entsteht dann der basische Körper $C_8 H_{13} NO$, den schon Heintz und Wislicenus als Tetrelallylammoniumoxydhydrat und Schiff als Oxytetraldin in Händen hatten. Durch abermalige Wasserabspaltung bildet sich dann das Aldehydcollidin:



Den Siedepunkt corrigirte er jetzt zu $178-180^\circ$.

1870 brachten dann Ador und Baeyer ⁶¹⁾ eine Mittheilung, dass das Aldehydcollidin in besserer Ausbeute erhalten werde, wenn nach dem Vorgange Schiffs (s. o.) Aldehydammoniak mit absolutem Alkohol, jedoch mit dem doppelten Volumen erhitzt würde, und zwar zwölf Stunden im Digestor auf eine Temperatur von $120-130^\circ$. Die mit Wasserdämpfen aus dem Reactionsproduct übergetriebene Base wurde mittelst des Platindoppelsalzes gereinigt, so dass eine beim Stehen nicht mehr veränderliche farblose Base erhalten werden konnte vom Siedepunkt 176° .

Ebenfalls 1870 veröffentlichte Kraemer ⁶²⁾ eine Synthese des Aldehydcollidins, bei welcher er von Aethylidenchlorid ausging und dieses mit alkoholischem oder wässrigem Ammoniak 12 Stunden auf 160° erhitzte. Er erklärte die Bildung des Collidins auf die Weise, dass unter Austritt von fünf Molekülen Salzsäure vier Moleküle Aethylidenchlorid zusammentreten, und auf das so gebildete $C_8 H_{11} Cl_3$ dann Ammoniak einwirkt:



⁶⁰⁾ Ber. II. 398.

⁶¹⁾ Ann. 155. 295.

⁶²⁾ Ber. III. 262.

Die so erhaltene Base sott bei $180-182^{\circ}$ und wurde von K r a e m e r als identisch mit B a e y e r s Aldehydcollidin angesprochen. In analoger Weise gelangte T a v i l d a r o w⁶³⁾ 1873 zum Aldehydcollidin, indem er Aethylidenbromid anwandte und mit Ammoniak zehn Stunden auf $125-140^{\circ}$ erhitzte. Er setzte den Siedepunkt zu $179-181^{\circ}$ fest.

Im Jahre 1875 begann W u r t z seine Untersuchungen über Aldol und studirte die Zersetzung von Aldolammoniak. Schon damals isolirte er eine Base $C_8H_{11}N$ und gab später⁶⁴⁾ (1879) neben der Bestätigung, dass die Base Aldehydcollidin sei, die Erklärung des Vorganges in der Weise, dass das Aldol zunächst durch Wasserabspaltung in Crotonaldehyd überginge, welcher dann mit dem Ammoniak das S c h i f f'sche Oxytetraldin bildet. Aus diesem entsteht aber (s. o.) durch Wasserverlust das Aldehydcollidin.

Im Jahre 1881 behandelte L a d e n b u r g⁶⁵⁾ das aus Aethylidenbromid und Ammoniak dargestellte Collidin mit Jodwasserstoff und Phosphor bei 140° . Er fand, dass keine Reduction eintrat, sondern dass eine Anlagerung von J_2 an das jodwasserstoffsäure Salz resultirte, so dass er einen Körper $C_8H_{11}N.HJ.J_2$, Collidinperjodid erhielt, der in schönen grossen, braunblauen Prismen krystallisirte. Durch Destillation mit Kali konnte Collidin regenerirt werden.

Endlich ist noch eine Gewinnung von Collidin zu nennen, die aber im Wesentlichen auf die älteren Methoden hinausläuft. H o f m a n n⁶⁶⁾ erhielt 1884 das Collidin durch Einwirkung von Aethylenglycol auf Salmiak. Es konnte die Bildung der Base nur verständlich erscheinen, wenn man annahm, dass das Glycol sich unter Wasserverlust in Aldehyd umlagere, der dann mit dem Ammoniak zu Collidin zusammentritt.

Die Daten über das Aldehydcollidin sind dann von D ü r k o p f⁶⁷⁾, der das nach der K r a e m e r'schen Methode darge-

⁶³⁾ Ber. VI. 1459. C; Ann. 176, 15.

⁶⁴⁾ Compt. rend. 88, 940; Ber. XII. 1710 R.

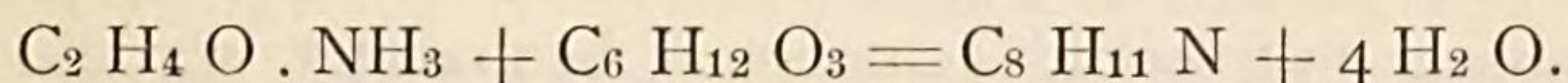
⁶⁵⁾ Ber. XIV. 232.

⁶⁶⁾ Ber. XVII, 1906.

⁶⁷⁾ Ber. XVII, 1131; Ber. XVIII, 920, 3432.

stellte Collidin untersuchte, theils berichtigt, theils vervollständigt. Er giebt den Siedepunkt zu 176° , das specifische Gewicht zu 0,9389 (Wasser von $+4^{\circ}$) an, und konnte constatiren, dass die reine Base selbst nach Monaten noch farblos ist.

Im Jahre 1887 gelang⁶⁸⁾ es demselben dann, eine modificirte Darstellungsweise für das Collidin aufzufinden, nach der leicht grössere Quantitäten gewonnen werden können. Er liess Aldehydammoniak auf Paraldehyd im Verhältniss ihrer molekularen Mengen bei 200° auf einander einwirken und beobachtete eine Umsetzung, welche im wesentlichen nach folgender Gleichung verlief:



Die Reaction wurde⁶⁹⁾ in Röhren ausgeführt, welche ca. 13 gr. des Gemenges enthielten. Nach dem Erhitzen stellte der Inhalt zwei deutlich getrennte Schichten dar, eine untere wässrige, rothgrün fluorescirende und eine obere dickliche braune Schicht. Die Verarbeitung geschah in der Weise, dass der Röhreninhalt mit Wasserdampf destillirt und die übergegangene Base mit überschüssiger Salzsäure stark eingeeengt wurde. Dadurch verflüchtigte sich der grösste Theil der Kohlenwasserstoffe. Das Collidin wurde dann durch Alkali abgeschieden, nochmals mit Wasserdampf übergetrieben, getrocknet und fractionirt. Im Ganzen erhält man so pro Rohr (13 gr. des Gemisches) etwa 5 gr. Base, wovon $2\frac{1}{4}$ — $2\frac{1}{2}$ gr. d. h. 45—50 % reines Collidin vom Siedepunkt 174 — 177° sind⁷⁰⁾.

Die ersten Mengen Collidin, welche für eine Verarbeitung auf β' -Aethyl- α -Stilbazol dargestellt wurden, sind nach dieser Vorschrift gewonnen worden. Sie konnte in allen Theilen vollkommen bestätigt werden. Da aber später grössere Mengen Collidin nöthig waren, so wurde die Darstellung in einem Autoclaven ausgeführt, und es waren die dabei erzielten Resultate recht günstige.

Der Autoclav bestand aus einem doppelten eisernen Gefäss,

⁶⁸⁾ Ber. XX. 444.

⁶⁹⁾ Schlaugk, Inaug.-Diss., 9.

⁷⁰⁾ Nach mündlicher Mittheilung der Herren Dres. E. Dürkopf und M. Schlaugk.

von denen das äussere als Luftbad für das innere diente. In das innere Gefäss konnte ein enganliegender, innen emaillirter Einsatz gebracht, und das Ganze mittelst eines starken eisernen Deckels fest verschraubt werden. Zur besseren Dichtung befand sich an der Unterseite des Deckels eine kreisförmige Erhebung, welche in einen Bleiring des Untersatzes eingriff. Seitwärts war ein Hahn angebracht, um am Schluss der Reaction etwa vorhandenen Druck im Innern zu beseitigen. Um die Temperatur controlliren zu können, hatte der Deckel einen bis fast auf den Boden des Einsatzes reichenden Zapfen, der aussen stark vernickelt war. In diesen konnte von oben her ein Thermometer eingeschoben und so die Temperatur beobachtet werden.

Die Charge des Apparats betrug jedes Mal 76,5 gr. Aldehydammoniak ⁷¹⁾ und 165,5 gr. Paraldehyd. Dies Gemisch wurde 8 bis 9 Stunden auf 200° erhitzt, wobei eine Ausbeute an trockener Rohbase von 69,2 gr. erhalten wurde. Nach den durch das anfängliche Arbeiten in Röhren gesammelten Erfahrungen waren aus zusammen 150 gr. Aldehydammoniak und 325,8 gr. Paraldehyd 140,9 gr. trockene Rohbase entstanden, mithin eine Ausbeute von 47,3 % der Theorie; (die Gleichung verlangt die Bildung von 297,6 gr. Collidin aus 150 gr. Aldehydammoniak). Da nach diesen Daten aus 76,5 gr. Aldehydammoniak in Röhren 71,8 gr. Rohbase entstanden wären, so stellen also die im Autoclaven erhaltenen 69,2 gr. Base nahezu die gleiche Ausbeute dar.

⁷¹⁾ Das Material an Aldehydammoniak wurde in der Weise dargestellt, dass zu einem Gemisch von 400 gr. $K_2Cr_2O_7$ und 1200 gr. H_2O ein Gemenge von 400 gr. Alkohol und 540 gr. roher concentrirter H_2SO_4 langsam zugegeben, und dabei bereits von Anfang an erwärmt wurde. Zur Condensation des übergerissenen Alkohols passirten die Aldehyddämpfe zunächst einen aufsteigenden Kühler mit Wasser von 30—40°, dann einen mit kaltem Wasser gespeisten absteigenden Kühler, und gelangten schliesslich in eine durch Eis gekühlte und mit trockenem Aether gefüllte Vorlage.

Aus einem Kolben mit Ammoniakwasser gelangten gleichzeitig Ammoniakdämpfe in den Aether, so dass sich alsbald eine Kruste von Aldehydammoniak bildete. Es empfiehlt sich, um Verstopfung zu vermeiden, die beiden Zuleitungsröhren für Aldehyd und Ammoniak von recht weitem Durchmesser zu nehmen.

Jede solche Operation lieferte ca. 120 gr. Aldehydammoniak. Der Inhalt der Vorlage wurde mit trockenem Aether gewaschen und dann mit Fliesspapier getrocknet.

Sie kann durch einen Ueberschuss von 4 bis 5 gr. Paraldehyd pro Charge und Steigern der Temperatur auf 220—230° bis auf 72, auch 73 gr. gebracht werden. Bei einem ungleich bequemeren und billigeren Arbeiten (die Glasröhren werden durch die Reaction so angegriffen, dass sie nur einmal benutzt werden können) liess sich also die gleiche Ausbeute erzielen, so dass die weiteren Mengen Base auf diesem Wege hergestellt wurden.

Auch die Verarbeitung der Base wurde etwas modificirt, indem zunächst der Autoclaveninhalt mit Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht, etwa viermal mit Aether zur Entfernung der grössten Menge der Kohlenwasserstoffe extrahirt, und die salzsaure Lösung, die dann eine dunkel weinrothe Farbe angenommen hatte, auf dem Dampfbade eingeeengt wurde. Unter Zusatz von Alkali wurde dann aus einer Kupferblase mittelst gespannten Wasserdämpfen die Base abdestillirt; sie ging als ein bräunliches Oel über. Zur weiteren Reinigung wurde nochmals sauer gemacht, zur Entfernung der letzten Reste der Kohlenwasserstoffe auf dem Dampfbade stark eingeeengt und dann aus einem Kolben unter Zusatz von Alkali und etwas Thierkohle das Collidin übergetrieben. Die Base war dann ganz farblos und wurde durch Kali abgeschieden und getrocknet.

Das reine Collidin wurde hieraus durch Fractioniren gewonnen. Es wurde hierbei in die Fractionen:

bis 160°, 160—169°, 169—174°, **174—177°**, 177—182°,
182—190°, über 190°

getrennt, wobei es sich zeigte, dass die Hauptmengen sich in der ersten und vierten Fraction sammeln. Jene enthält, wie Dürkopf und Schlaugk⁷²⁾ kürzlich gezeigt haben, vornehmlich α -Picolin, diese besteht aus reinem Collidin. Nach fünfmaligem Fractioniren waren die übrigen Fractionen fast völlig verschwunden.

Es zeigte sich hiebei noch ein anderer Vorthail der Anwendung des beschriebenen Autoclaven. Während Dürkopf und Schlaugk⁷³⁾ und auch der Verfasser beim Fractioniren der in Röhren dargestellten Rohbase nur 45—50% reines Collidin

⁷²⁾ Ber. XXI. 297.

⁷³⁾ Nach mündlicher Mittheilung.

erhielten, konnten beim Verarbeiten von 278 gr. Autoclaven-Rohbase 161,6 gr Collidin (Siedepunkt 174—177°) gewonnen werden. Dies entspricht einer Ausbeute von 58,13% von der Rohbase. Es scheint also, dass bei Gegenwart grösserer Mengen die Reaction mehr in dem gewünschten Sinne verläuft.

Eine Verbrennung bestätigte die Reinheit des Ausgangsmaterials:

0,1435 gr. Substanz gaben

0,4165 gr. CO₂ und

0,1200 gr. H₂O

Berechnet für:

Gefunden:

C₈ H₁₁ N

C = 79,34 %

79,20 %

H = 9,09 »

9,28 »

II.

Einwirkung von Benzaldehyd auf Aldehydcollidin.

Darstellung von β' -Aethyl- α -Stilbazol.

Zwecks Gewinnung der Base β' -Aethyl- α -Stilbazol, $C_{15}H_{15}N$, wurden je 10 gr. Collidin (Siedepunkt $174-177^0$) und 9 gr. Benzaldehyd ⁷⁴⁾ mit 0,4 gr. Chlorzink in Röhren eingeschmolzen und 6 Stunden auf $220-222^0$ erhitzt. Der Röhreninhalt stellte dann eine zähe braune Masse dar, über der sich ein farbloser Tropfen, das in der Reaction abgespaltene Wasser, befand. Druck war beim Oeffnen der Röhren nicht vorhanden. Um die Bildung von Kohlenwasserstoffen nach Möglichkeit einzuschränken, wurden Versuche angestellt bei niedrigerer Temperatur, bezw. mit mehr oder weniger Chlorzink zu arbeiten. Sie zeigten aber, dass ein minder hohes Erhitzen wohl den Inhalt dünnflüssiger erhält, dass jedoch dann ein grosser Theil des Collidins und des Benzaldehyds der Reaction entgeht, und ferner, dass geringere Mengen Chlorzink den Verlauf der Reaction ebenfalls sehr beeinträchtigen, grössere Portionen aber noch mehr verschmieren. Es wurde also für die fernere Darstellung wieder die Temperatur von $220-222^0$ eingehalten. Ein Festwerden der Base in den Röhren, wie es sich beim α -Stilbazol zeigte, ⁷⁵⁾ konnte niemals bemerkt werden, selbst nicht nach mehrtägigem Stehen.

Bei der Weiterverarbeitung der Base wurde der Inhalt von je 5 Röhren mit zusammen 50 gr. Collidin mit kochender Salzsäure aufgenommen, in einen Kolben gespült und nun mit überhitztem Wasserdampf in saurer Lösung der unveränderte Benzaldehyd abgetrieben. Es ist dabei vorthellhaft, überhitzten Dampf

⁷⁴⁾ Der Benzaldehyd wurde vorher getrocknet und durch Destillation rectificirt.

⁷⁵⁾ Baurath, Inaug.-Diss. 16.

zu nehmen, weil sich dadurch ein grosser Theil der Kohlenwasserstoffe verflüchtigt. Bei richtig geleitetem Erhitzen der Röhren ist die Menge des übergehenden Benzaldehyds eine sehr geringe. Nach Beendigung dieser Operation wurde der Kolbeninhalt alkalisch gemacht und nun zunächst mit gewöhnlichem Wasserdampf das unveränderte Collidin abdestillirt. Sobald das Destillat anfängt trübe zu werden, wechselt man die Vorlage und überhitzt nun die Wasserdämpfe recht stark, da die Base nur äusserst schwer übergeht. Beim Destilliren zeigte es sich, dass durch die grosse Menge Chlornatrium und Alkali, welche sich im Kolben befinden, das Dampfzuleitungsrohr sich leicht verstopfte. Es ist daher praktischer nach Verjagung des Collidins die Destillation zu unterbrechen, und die Base, welche sich trotz der grossen Unreinheit beim Abkühlen in fester Form als schwarze Decke abscheidet, zu sammeln und für sich mit Wasser und wenig Natron durch stark überhitzte Wasserdämpfe überzutreiben. Eine Verstopfung der Röhre ist dann ausgeschlossen. Man kann so täglich 10 Liter Destillat erhalten mit 5 gr. Rohbase, also pro Liter $\frac{1}{2}$ gr. Die Base geht demnach dreimal so schwer über wie das α -Stilbazol, welches nach den Angaben von Baurath⁷⁶⁾ bei der Destillation pro Liter $1\frac{1}{2}$ gr. Base lieferte. Die Ausbeute ist bei genügend langem Destilliren eine verhältnissmässig gute. Nach 50stündiger Destillationszeit waren aus dem Inhalt von 5 Röhren 25 gr. Base übergegangen, während bei weiterem 15stündigen Destilliren noch 7,25 gr. erhalten werden konnten. Diese 32,25 gr. Base entsprechen einer Ausbeute⁷⁷⁾ von 64,5% vom angewandten Collidin (50 gr.), während sie 37,36% der theoretischen Ausbeute darstellen.

Da diese Methode, die Base mit Wasserdampf überzutreiben, fast an der Grenze der Möglichkeit lag, so wurde eine Reinigung der Base in anderer Weise versucht. Die nach dem Abtreiben des Collidins fest erhaltene, schwarz gefärbte Base wurde in das

⁷⁶⁾ Inaug.-Diss. 19.

⁷⁷⁾ Das α -Stilbazol entstand nach Baurath [Inaug. Diss. 19] in einer Ausbeute von 72,5% vom angewandten Picolin und 37% der Theorie, das Methyl-Stilbazol nach Bachér [Ber. XXI. 3073.] zu 30% vom Lutidin und 15,4% von der Theorie.

salzsaure Salz verwandelt und dieses mit Aether und anderen Lösungsmitteln für Kohlenwasserstoffe successive behandelt. Jedoch blieb die Lösung dunkelroth und die zurückgewonnene Base braun. Auch eine Reinigung des Körpers durch Destillation führte nicht zum Ziel, da keine Grenze bemerkbar war zwischen den Siedepunkten der Base und denen der nur wenig höher übergehenden Verunreinigungen. Es blieb also nichts weiter übrig als die Destillation mit Dampf, um so mehr, weil dadurch die Base fast weiss und nahezu rein erhalten wird. Meistens wird sie schon im Kühler fest und kann daraus durch Abstellen des Wassers entfernt werden. Ein Theil der Base geht jedoch als Oel über, so dass das Destillat immer trübe ist. Nach 24stündigem Stehen der Kolben ist aber alles Oel erstarrt, so dass man die Base leicht durch Abfiltriren gewinnen kann. Das Filtrat ist fast ganz basenfrei.

Das β' -Aethyl- α -Stilbazol ist eine bei gewöhnlicher Temperatur feste Base. Sie bildet beim Erstarren im wässrigen Destillat zierliche Rosetten neben zarten feinen Nadelchen, welche letztere wahrscheinlich aus den übergegangenen kleinen Oeltröpfchen entstanden sind. Zur Bestätigung, dass eine Base von der Formel $C_{15}H_{15}N$ vorlag, wurden folgende Analysen ausgeführt, wozu die Substanz zweimal aus Alkohol umkrystallisirt war:

- I. 0,2163 gr. Substanz gaben
 0,6807 gr CO_2 und
 0,1456 » H_2O .
- II. 0,1174 gr. Substanz gaben
 0,3714 gr. CO_2 und
 0,0780 » H_2O .
- III. 0,2851 gr Substanz gaben
 $v = 17,2$ ccm N gemessen bei
 $t = 18,5^\circ$ und
 $B = 753,9$ mm.

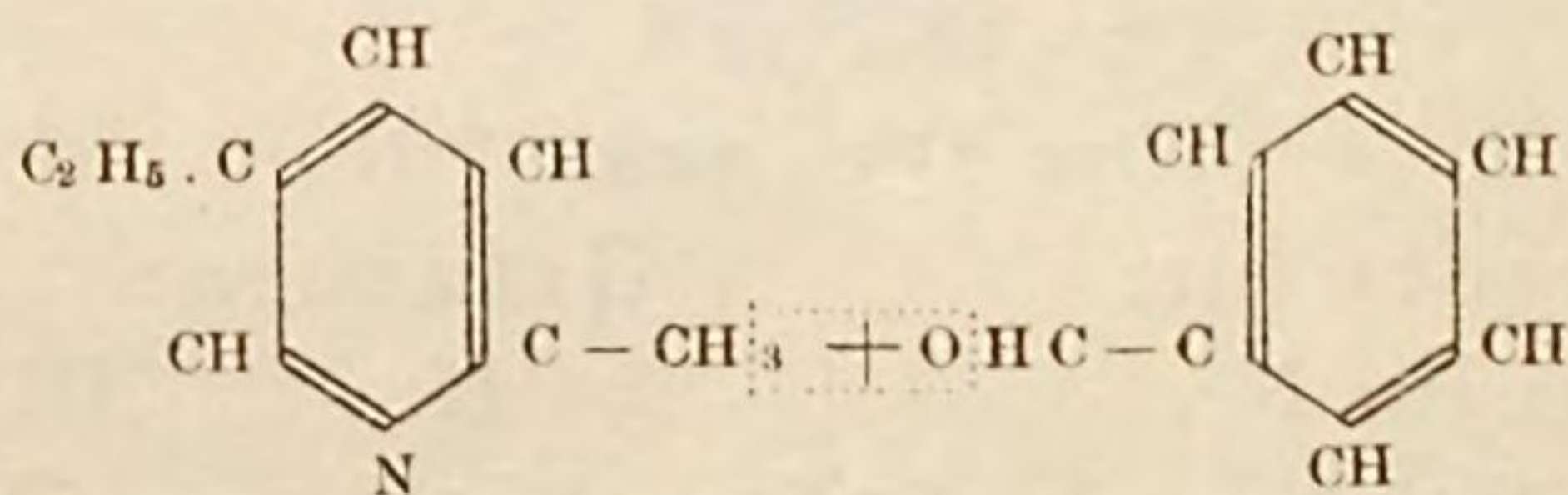
Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{15}H_{15}N$	I	II	III
C = 86,14 %	85,81	86,26	— %
H = 7,18 »	7,40	7,38	— »
N = 6,70 »	—	—	6,96 »

Der Schmelzpunkt der reinen getrockneten Base liegt bei $58,5^{\circ}$ in Roth's Apparat⁷⁸⁾.

Ganz weiss und rein erhält man das Aethyl-Stilbazol durch zwei- bis dreimaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, den man am besten, um die Löslichkeit herabzusetzen, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt. Sollte beim Erkalten die zuerst fast immer ölig ausfallende Base nicht von selbst erstarren, so kann dies durch ein hineingebrachtes Kryställchen bewirkt werden. Sie krystallisirt blätterig und hat vollkommen das Ansehen von Naphtalin. Löst man die Base in nicht verdünntem Alkohol und lässt unter dem Exsiccator verdunsten, so erhält man sie in glänzenden breiten, seideweichen Nadeln, die unter dem Mikroskop eine deutliche Längsstreifung zeigen.

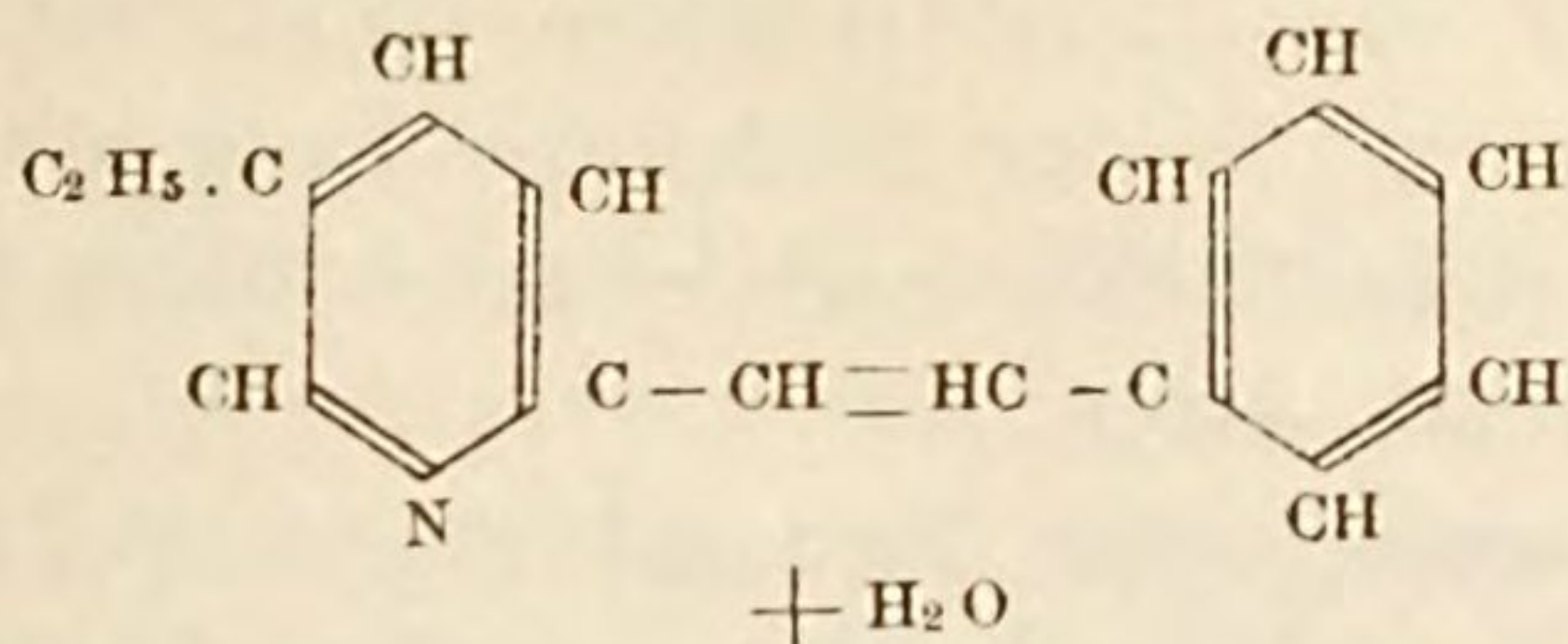
In Wasser ist die Base unlöslich, in Alkohol, Aether, Benzol und Aceton sehr leicht löslich. Chloroform zeichnet sich durch besonders grosse Lösungsfähigkeit aus: 1 ccm Chloroform vermag über 1 gr. Base aufzunehmen. In Ligroin (Siedepunkt unter 100°) ist die Base etwas schwerer löslich. Bei sehr langsamem, freiwilligem Verdunsten erhält man sie daraus in derben, ziemlich grossen Krystallen, welche dem monoklinen System angehören, und bei denen die Symmetrie-Ebene senkrecht zur Tafelfläche und parallel zur längeren Kante gelegen ist. Leider sind die Flächen der Krystalle etwas matt, so dass eine Messung der Winkel nicht ausgeführt werden konnte. Es sei mir aber gestattet, Herrn Prof. Dr. Lehmann meinen verbindlichsten Dank auszusprechen für die Liebenswürdigkeit, die Krystalle einer Untersuchung zu unterziehen.

Die Constitution der Base ist, in vollkommener Analogie mit Baurath's α -Stilbazol und Bachér's Methylstilbazol die folgende:



⁷⁸⁾ Ber. XIX. 1970.

gleich



Der Beweis derselben ergibt sich aus der Oxydation (s. u.).

Da das Umkrystallisiren der Base aus Alkohol immerhin mit ziemlich grossen Verlusten verbunden ist, weil aus den vereinigten Mutterlaugen selbst durch Einbringen von bereits fester Substanz die Base nicht mehr krystallinisch erhalten werden kann, so wurde der Körper für die weitere Verarbeitung auf Derivate nur einer Destillation unterworfen; er wird dadurch fast ganz weiss und für die genannten Zwecke rein genug erhalten. Die Destillation wird am besten in ganz niedrigen Kölbchen oder kleinen Retorten ausgeführt, welche direkt durch die Flamme erhitzt werden. Bei Anwendung eines Drahtnetzes werden die Seitenwände und somit auch die Dämpfe zu stark überhitzt, und man erhält dann ein bräunliches Destillat. Die Anwendung eines Kühlrohres ist nicht nur unnöthig, sondern auch unpraktisch, weil dadurch sehr leicht Verstopfung eintritt. Der Siedepunkt der Base liegt uncorr. bei 344° ; für Quecksilberfaden ganz in Dampf berechnet sich der corrig. zu $356,5^\circ$ bei $B = 768,2$ mm Druck.

Der Geruch der Base ist ihr eigenthümlich; er ist etwas süsslich und tritt nur beim Erwärmen oder bei der Verflüchtigung mit Wasserdämpfen hervor. Die feste Base ist geruchlos. Gegen Lackmus reagirt sie nicht, weder im feuchten noch im trockenen Zustand. Auch in alkoholischer Lösung zeigt sie keine Blaufärbung. Mit Wasserdämpfen ist die Base flüchtig, wenn auch sehr schwer. Sie lässt sich aber in offener Schale auf dem Wasserbade ohne Verlust trocknen. Dabei mag erwähnt werden, dass die geschmolzene Base sehr hartnäckig die Wassertropfen umschliesst, so dass es zum Trocknen zweckmässig ist, die durch Filtriren gewonnene Base an einem warmen Ort erst vollkommen lufttrocken werden zu lassen.

Aus ihren einfachen Salzen wird die Base durch Alkalien, kohlen saure Alkalien, sowie durch Barytwasser quantitativ wieder ausgeschieden. In der Kälte resultirt dabei ein feinkörniges weisses Krystallpulver, in der Siedehitze sammelt sie sich als Oelschicht an der Oberfläche und erstarrt dann beim Erkalten zu hübschen Krystallrosetten.

Im reinen wasserfreien Zustand zeigt die Base vielfach die Erscheinung der Ueberschmelzung. Sowohl kleine Mengen, die zwecks Analyse auf dem Uhrglas getrocknet waren, als auch grössere destillierte Mengen im Reagensrohr blieben oft, wenn sie ruhig standen, nach dem Erkalten noch flüssig. Bringt man dann aber eine Spur eines Krystalles hinein, oder berührt man bei kleinen Mengen die Flüssigkeit mit einem Glasstabe, so schiessen sehr schnell die Krystalle an und bilden sternförmige Aggregate von Nadeln. Bei Portionen von 3 bis 4 gr und mehr fühlt man dabei deutlich die freiwerdende latente Wärme.

Salze des β' -Aethyl- α -Stilbazol.

Salzsaures Salz. Das β' -Aethyl- α -Stilbazol löst sich leicht in Salzsäure. Bei Anwendung von reiner, aus Alkohol umkrystallisirter Base ist die Lösung farblos; hingegen hat sie eine etwas grünliche Färbung, wenn man von Base ausgeht, die nach dem Trocknen nur destillirt wurde. Es rührt dies jedenfalls von ganz geringen Mengen von Kohlenwasserstoffen her, die auch nach dem Destilliren der Base noch hartnäckig anhaften, und es stimmt diese Beobachtung mit derjenigen von Baurath⁷⁹⁾ für das α -Stilbazol überein.

Es wurden die verschiedensten Versuche gemacht, das Salz in krystallinischem Zustand zu erhalten. Selbst bei Anwendung von ganz reiner Base gelang es nicht, das Salz zur Krystallisation zu bringen. Auch längeres Stehen unter dem Exsiccator oder Reiben mit einem durch Aether befeuchteten Glasstab führte nicht zum Ziel. Schliesslich wurde der entstandene zähe Syrup mit Benzol am Rückflusskühler gekocht, wobei derselbe unter dem Lösungsmittel schmilzt und sich

⁷⁹⁾ Ber. XXI. 818

deshalb nur sehr langsam löst. Man filtrirt heiss, und aus der Lösung scheidet sich dann das Salz zunächst in Form eines Oeles ab, das aber bereits nach kurzer Zeit zu Nadeln erstarrt. Das Benzol ist in Folge der in Lösung gebliebenen Verunreinigungen grünlich gefärbt, während das Salz nach zweimaligem Umkrystallisiren rein weiss resultirt. Es löst sich nunmehr auch in Wasser farblos auf. Die Analysen stimmen auf die erwartete Verbindung $C_{15} H_{15} N \cdot HCl$.

I. 0,1061 gr. Substanz gaben
 0,2845 gr. CO_2 und
 0,0648 » H_2O .

II. 0,1385 gr. Substanz gaben
 0,0816 gr. $AgCl$.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{15} H_{15} N \cdot HCl$.	I	II
C = 73,31 %	73,14	— %
H = 6,51 »	6,78	— »
Cl = 14,45 »	—	14,57 »

Der Schmelzpunkt des getrockneten reinen Salzes liegt bei 193° ; bei 191° fängt es an zusammenzusintern.

Platindoppelsalz. Beim Versetzen der salzsauren Lösung der Base mit Platinchlorid fällt sofort ein pulverig krystallinischer Niederschlag aus. Da das Salz in kaltem Wasser ganz unlöslich ist, so giebt man am besten zu der ganz verdünnten, kochend heissen salzsauren Lösung die nöthige Menge Platinchlorid und lässt dann erkalten. Um das Platindoppelsalz in der Siedehitze in Lösung zu erhalten, bedarf es für 1 gr. Base etwa 2 Liter Wasser. Beim Erkalten krystallisirt das Salz dann quantitativ in kleinen, schön glänzenden orangefarbenen Nadelchen aus, die mit kaltem Wasser gewaschen und dann im Exsiccator über Chlorcalcium getrocknet wurden. Die Analysen stimmen auf eine Platindoppelverbindung mit zwei Molekülen Wasser.

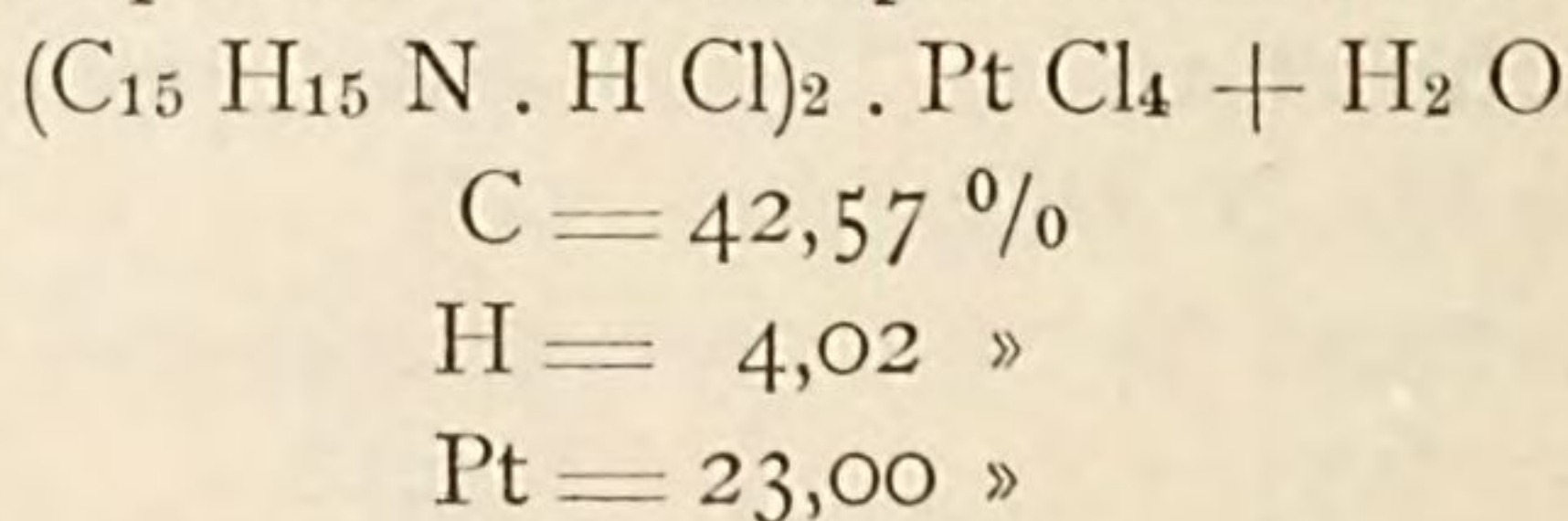
I. 0,2124 gr. Substanz gaben
 0,3244 gr. CO_2 und
 0,0827 » H_2O .

II. 0,1128 gr. Substanz gaben
 0,0254 gr. Pt.

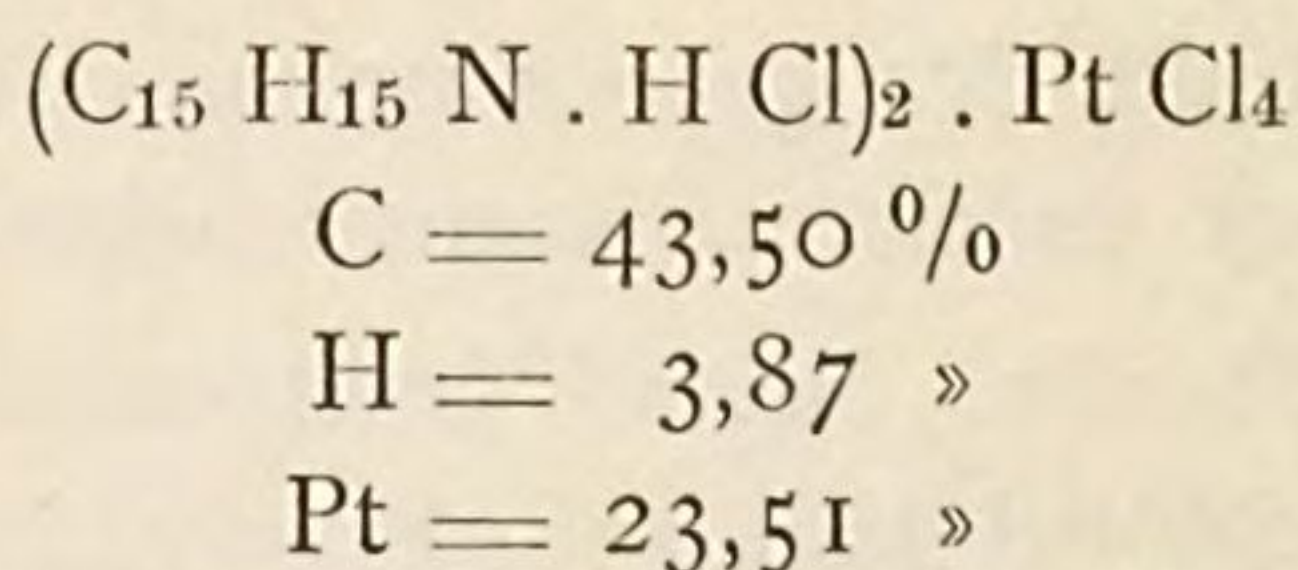
Berechnet für:	Gefunden:	
$(C_{15} H_{15} N . H Cl)_2 . Pt Cl_4 + 2H_2O$	I	II
C = 41,69 %	41,67	— %
H = 4,17 »	4,33	— »
Pt = 22,52 »	—	22,52 »

Das Krystallwasser lässt sich nicht direct bestimmen⁸⁰⁾, da die Substanz schon bei 100° sich dunkel färbt und bei gesteigerter Temperatur sich weiter zersetzt, ohne dass die Gewichtsabnahme eine Constanz erreicht.

Aus obigen Analysenzahlen darf man auch um so mehr auf die Vereinigung mit 2 Molekülen Wasser schliessen, als ein Vergleich mit folgenden Zahlen nur zu Gunsten der oben angegebenen Formel spricht. Es entspricht nämlich für



und für



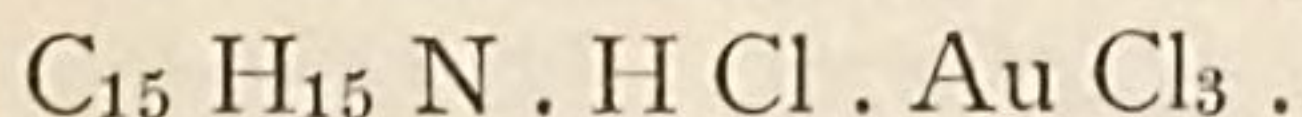
Durch Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser erhält man das Salz in noch schöneren, bis 5 mm langen, prachtvoll glänzenden Nadeln. Man muss sich hierbei aber eines Heisswassertrichters bedienen, da es sonst nicht gelingt, die Lösung des Salzes zu filtriren. Eine Platinbestimmung des so gewonnenen Körpers ergab nach dem Waschen mit Aether-Alkohol und Trocknen über Chlorcalcium 22,68 % Pt, während 22,52 % der angegebenen Formel entsprechen.

Es verdient noch erwähnt zu werden, dass das Salz, wie es scheint, schon beim längeren Stehen über Schwefelsäure im Exsiccator etwas von seinem Wasser verliert, denn Analysen von solcher Substanz ergaben einen unrichtigen, stets etwas zu hohen Platingehalt.

⁸⁰⁾ Vergl. das Platinsalz von α -Stilbazol, Baurath, Inaug.-Diss. 21.

Der Schmelzpunkt des Salzes liegt bei 188° (unter Gasentwicklung).

Golddoppelsalz. Das Goldsalz der Base wurde auf ähnliche Weise dargestellt wie das Platinsalz. Es ist fast ebenso schwer löslich wie dieses, denn dasselbe bedarf einer Wassermenge von $1\frac{1}{2}$ Liter für 1 gr. in überschüssiger Salzsäure gelöster Base, damit beim Zusatz der erforderlichen Menge Goldchlorid in der Siedehitze kein Niederschlag entsteht. Beim Erkalten fällt das Salz erst ölig aus, erstarrt aber nach einigen Stunden zu äusserst feinen, langen, glanzlosen, gelben Nadeln, die dicht verfilzt sind und den Eindruck von Glaswolle machen. Es gelang nie, selbst bei Anwendung von ganz reiner Base, sogleich eine krystallinische Verbindung zu erhalten. Das Salz lässt sich mit kaltem Wasser waschen, da es darin unlöslich ist. Die Analysen ergaben die Zusammensetzung

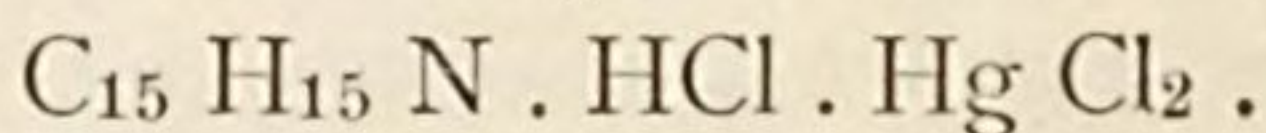


I.	0,2921 gr Substanz gaben		
		0,3492 gr. CO_2 und	
		0,0857 » H_2O	
II.	0,2547 gr. Substanz gaben		
		0,0913 gr. Au.	
	Berechnet für:	Gefunden:	
	$\text{C}_{15} \text{H}_{15} \text{N} \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$	I	II
	C = 32,83 %	32,61	— %
	H = 2,92 »	3,25	— »
	Au = 35,79 »	—	35,85 »

Der Schmelzpunkt des getrockneten Salzes liegt bei 168° ; es bräunt sich etwas, schmilzt aber glatt und ohne Zersetzung.

Zinnchlorürdoppelsalz: Versetzt man eine Lösung der Base in überschüssiger Salzsäure mit SnCl_2 , so erhält man ein Doppelsalz in Form kleiner undeutlicher Nadeln. Aus heissem, salzsäurehaltigem Wasser kann es, allerdings nicht ohne ziemlichen Verlust, umkrystallisirt werden. Es stellt dann weisse Nadeln dar, die bei $245,5$ — 246° schmelzen; bei 242° beginnen sie zusammenzusintern. Eine Zinnbestimmung, welche 24,11 % Sn ergab, lässt auf die Formel schliessen: $\text{C}_{15} \text{H}_{15} \text{N} \cdot \text{HCl} \cdot \text{SnCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, da dieses Salz 24,16 % Sn enthält.

Quecksilberdoppelsalz: Auf Zusatz von Quecksilberchlorid zu der Lösung des salzsauren Salzes der Base fällt sofort ein käsiger weisser Niederschlag aus, der sich unter dem Mikroskop als aus äusserst feinen, sternförmig gruppirten Nadeln bestehend erweist. Beim Umkrystallisiren aus heisser verdünnter Salzsäure erhält man das Salz dann in prachtvollen langen, glänzenden Nadeln. Das Salz ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich. Bei Anwendung von reiner, aus Alkohol umkrystallisirter Base ist das Salz weiss; geht man aber von nur destillirter Base aus, so erscheint dasselbe mit einem Stich ins Grünliche, der aber nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisiren verschwindet. Die Analysen weisen auf die Formel



I. 0,2011 gr. Substanz gaben
0,2592 gr. CO_2 und
0,0627 » $\text{H}_2 \text{O}$

II. 0,3263 gr. Substanz gaben
0,1473 gr. Hg S.

Berechnet für:	Gefunden:	
$\text{C}_{15} \text{H}_{15} \text{N} \cdot \text{HCl} \cdot \text{Hg Cl}_2$	I.	II.
C = 34,85 %	35,16	— %
H = 3,10 »	3,46	— »
Hg = 38,73 »	—	38,91 »

Der Schmelzpunkt der getrockneten Substanz wurde zu 196° bestimmt.

Pikrat: Eine 0,65 %ige Lösung von Pikrinsäure erzeugte mit dem salzsauren Salz der Base einen gelben, flockig krystallinischen Niederschlag, der aus kleinen Conglomeraten von schneeflockenartig zusammengeballten, zierlichen Nadelchen besteht. Das Salz lässt sich gut aus Alkohol umkrystallisiren, da es darin in der Hitze leicht, in der Kälte schwer löslich ist. Man erhält so kurze derbe Nadeln. Prachtvolle gelbe, lange, seidenartige Nadeln erhält man aber, wenn man das Salz aus heissem Wasser umkrystallisirt. Es ist darin sehr schwer löslich, so dass man sich eines Heisswassertrichters bedienen muss, um die Lösung filtriren zu können.

Wie die meisten Pikrate, neigt auch dieses Salz dazu, bei

den Analysen plötzlich und unvollständig zu verbrennen. Die Zahlen stimmen auf die Formel $C_{15}H_{15}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$.

I. 0,2075 gr. Substanz gaben 0,4366 gr. CO_2 und
0,0781 gr. H_2O

II. 0,1743 gr. Substanz gaben $v = 19,5$ ccm N bei
 $t = 19^0$ und
 $B = 764,3$ mm.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{15}H_{15}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$	I.	II.
C = 57,53 %	57,38	— %
H = 4,11 »	4,19	— »
N = 12,78 »	—	12,99 »

Der Schmelzpunkt des getrockneten Salzes liegt bei 203^0 .

Weitere Salze: Das Molybdat ist ziemlich leicht löslich. Es fällt in concentrirten Lösungen als weisses Pulver aus, das aber beim Umkrystallisiren nur als Oel erhalten werden kann. Beim einfachen Ausfällen ist es nicht analysenrein.

Das Chromat fällt beim Versetzen von salzsaurem Salz mit Kaliumbichromat als gelber amorpher Niederschlag aus, der nach dem Umkrystallisiren ebenfalls ölig ist.

Das Jodcadmiumdoppelsalz entsteht beim Vermischen von Jodcadmiumjodkaliumlösung mit salzsaurem Salz. Es ist ein gelbes Pulver, das sich beim Schütteln des Glases zu einem Harz zusammenballt. Kocht man denselben mit Wasser, so löst sich etwas davon, denn aus der heissfiltrirten Lösung scheiden sich gelbliche Flocken ab, die unter dem Mikroskop kleine sehr zierliche, büschelförmig verzweigte Nadelchen darstellen.

Auch ein Perjodid kann erhalten werden, doch ist es wohl nur im frisch umkrystallisirten, feuchten Zustand rein. Interessant ist die Verbindung wegen ihres Farbenwechsels. Versetzt man die salzsaure Lösung der Base mit Jod-Jodkalium, so fällt ein amorpher brauner Niederschlag aus. Derselbe wurde in heissem Alkohol gelöst und dann heisses Wasser bis zur dauernden Trübung zugegeben. Diese ist braun und scheint ölig zu sein, Doch krystallisirt das Salz nach einigen Stunden in prachtvollen grün schimmernden Nadeln aus, die vollkommen das Ansehen von in Wasser aufgeschlemmtem Herapathit haben. Die über-

stehende Flüssigkeit ist klar und hat eine dunkelrothe Farbe. Nach dem Absaugen erscheinen die Krystalle ebenso wie das Perjodid vom α -Stilbazol⁸¹⁾ blau, in der Durchsicht unter dem Mikroskop roth. Doch schon während des Trocknens an der Luft zerfallen dieselben, dunsten Jod ab und nehmen wieder die ursprüngliche braune Farbe an. Es gelang nicht, Analysen mit gut stimmenden Zahlen zu erhalten, woraus man wohl den Schluss ziehen darf, dass das Perjodid im trockenen Zustand nicht haltbar ist.

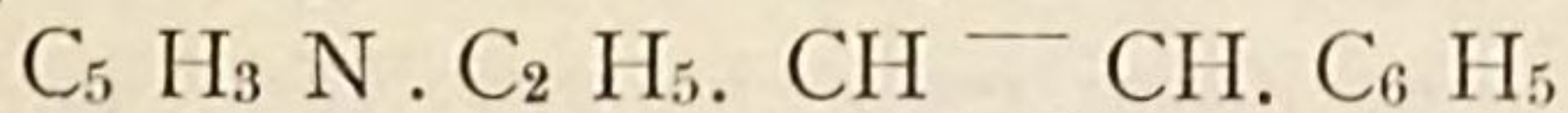
Schliesslich sei noch erwähnt, dass das β' -Aethyl- α -Stilbazol auch ein Jodwismuthdoppelsalz giebt, welches beim Vermischen einer Lösung des Chlorhydrates mit Jodwismuth-Jodkalium entsteht. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet es ein mikrokrySTALLINISCHES Pulver von dunkel ziegelrother Farbe. Es schmilzt unter Zersetzung bei $237-238^{\circ}$ und hat den Analysen nach die Zusammensetzung $(C_{15}H_{15}N \cdot HJ)_2 \cdot BiJ_3$.

⁸¹⁾ Baurath, Ber. XXI. 820.

III.

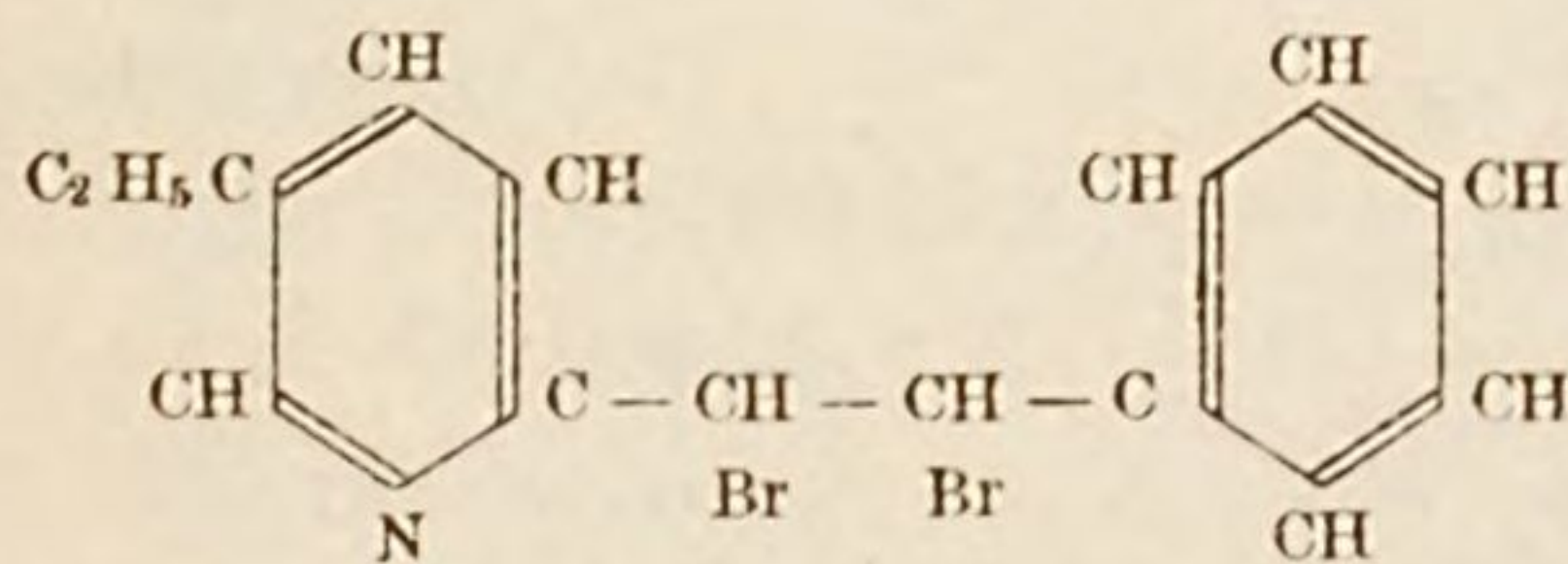
Einwirkung von Brom auf das β' -Aethyl- α -Stilbazol und Einführung anderer Radicale.

Da das β' -Aethyl- α -Stilbazol gemäss der Formel

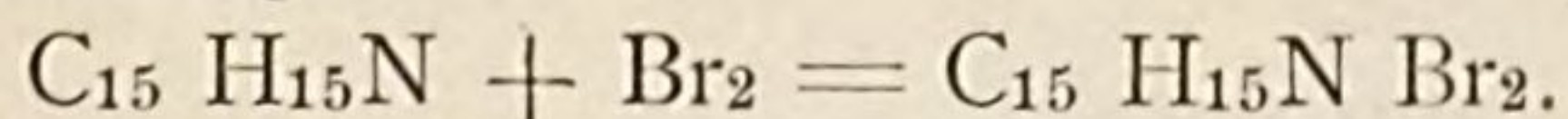


eine ungesättigte Verbindung darstellt, so wurde versucht, die doppelte Bindung zu sprengen und durch Anlagerung anderer Atome oder Radicale die freien Valenzen zu sättigen.

So erhält man durch Einwirkung molekularer Mengen von Brom und Base ein Additionsproduct von der Formel:



gemäss der Gleichung



Man führt die Reaction am besten in der Weise aus, dass man im Verhältniss obiger Gleichung berechnete Mengen beider Körper, d. h. 1 Theil Base auf 0,77 Theile Brom, in Schwefelkohlenstoff gelöst zusammengiebt. Es konnte dabei nicht die geringste Entwicklung von Bromwasserstoff bemerkt werden, wie sie nach Limpricht und Schwanert⁸²⁾ bei der Einwirkung von Brom auf Stilben stattfindet. Uebrigens geben Wallach und Wüsten⁸³⁾ bei der Darstellung von Benzylidenchinaldindibromid an, ebenfalls keine Bromwasserstoffsäure erhalten

⁸²⁾ Ann. 145. 336.

⁸³⁾ Ber. XVI. 2009.

zu haben, und derselbe Fall trat bei den Darstellungen von α -Stilbazoldibromid⁸⁴⁾, Methyl-Stilbazoldibromid⁸⁵⁾ und Furfuraethenpyridindibromid⁸⁶⁾ ein. Bei dem ersteren trat nach dem Zusammengiessen der in Schwefelkohlenstoff gelösten Componenten eine gelinde Erwärmung ein,⁸⁷⁾ welche bei der aethylirten Base nicht zu bemerken war. Eine unmittelbare Abscheidung erfolgte⁸⁸⁾ im Gegensatz zum α -Stilbazoldibromid nicht.

Nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs hinterblieb ein rothes Oel, das nach kurzer Zeit fest wurde. Die Ausbeute ist eine völlig quantitative. Die Krystallmasse wurde dann mit heissem Alkohol behandelt, worin sie sich zwar langsam, aber reichlich löst. Nach dem Erkalten krystallisirt das Bromid etwas gelblich gefärbt in Form ganz kleiner Nadelchen wieder aus. Nach dreimaligem Umkrystallisiren ist die Substanz weiss und analysenrein.

I. 0,1930 gr. Substanz gaben 0,3467 gr. CO₂ und
0,0744 gr. H₂O.

II. 0,1208 gr. Substanz gaben 0,1243 gr. Ag Br.

III. 0,1279 gr. Substanz gaben 0,1292 gr. Ag Br.

Berechnet für:

Gefunden:

C ₁₅ H ₁₅ N Br ₂	I	II	III	
C = 48,78 %	48,98	—	—	%
H = 4,07 »	4,28	—	—	»
Br = 43,36 »	»	43,79	43,00	»

Die Brombestimmung wurde durch Erhitzen der Substanz mit Kalk im offenen Rohr ausgeführt.

Der Schmelzpunkt liegt bei 127,5—128°.

Aus den vereinigten Mutterlaugen konnte durch Ausfällen mit Wasser noch eine beträchtliche Menge fast weissen Dibromids erhalten werden.

Der Körper ist in Wasser ganz unlöslich; in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff dagegen leicht löslich.

⁸⁴⁾ Baurath. Ber. XXI. 820.

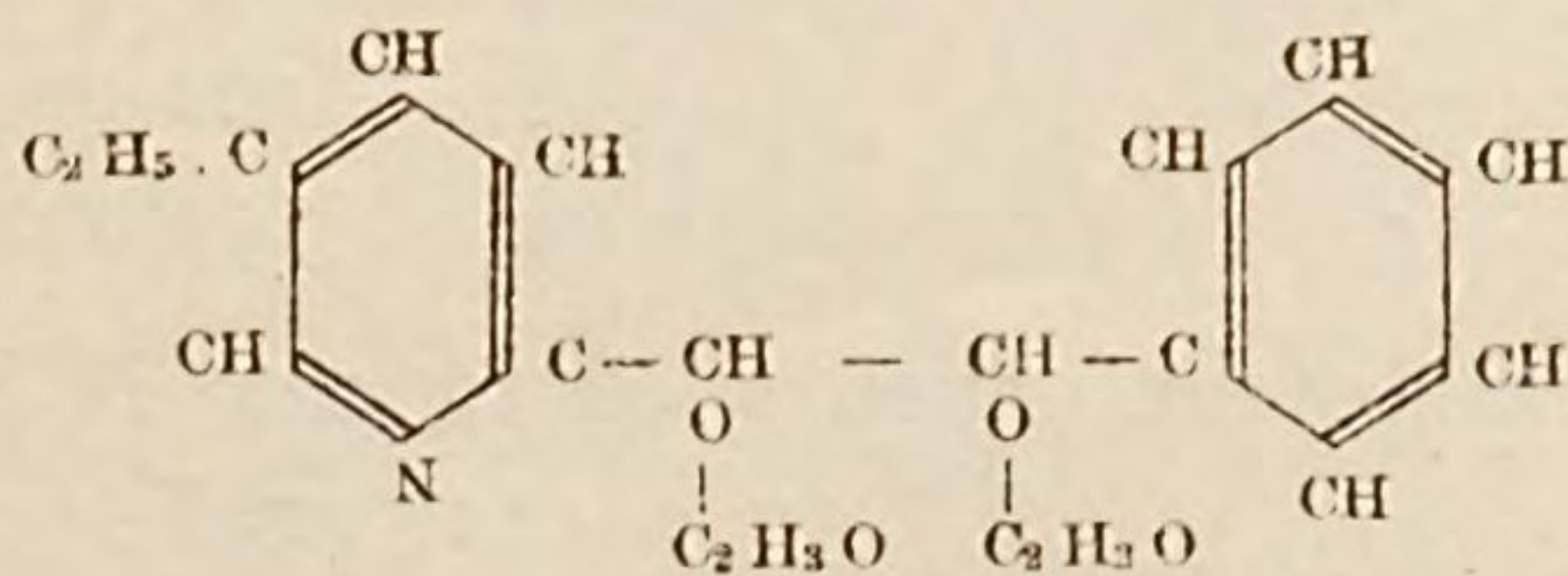
⁸⁵⁾ Bachér. Ber. XXI. 3075.

⁸⁶⁾ E. Merck, Inaug.-Diss. 19.

⁸⁷⁾ Baurath, Inaug.-Diss. 23.

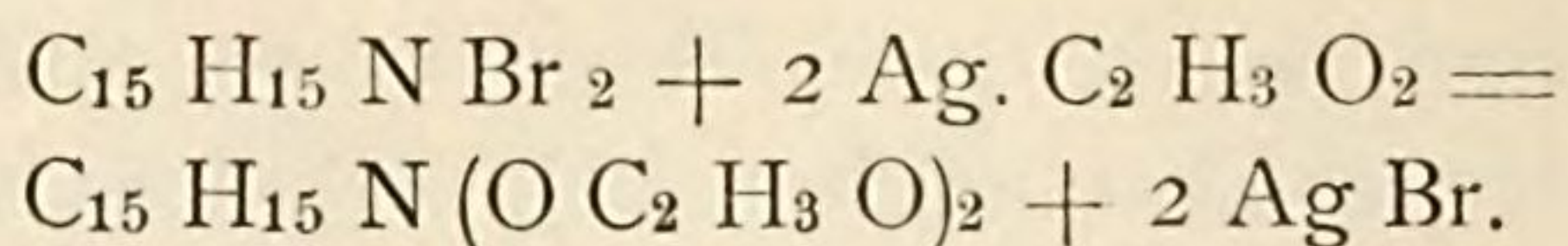
⁸⁸⁾ Vergl. loc. cit.

Nach der Vorschrift von Forst und Zincke⁸⁹⁾, welche in dem Stilbendibromid $C_6H_5 \cdot CHBr - CHBr \cdot C_6H_5$ das Brom durch $C_2H_3O_2$ ersetzen, um durch Verseifung daraus das Hydro- und Isohydrobenzoin zu gewinnen, wurden 5 gr Bromadditionsproduct mit 4,5 gr Silberacetat unter Zusatz von etwas Eisessig zu einem dünnen Brei angerieben, und das Ganze in einem Kölbchen am Rückflusskühler im Paraffinbade 5 Stunden erhitzt, so zwar, dass der Eisessig eben im Kochen erhalten wurde. Nach dieser Zeit vermehrt sich die Menge des ausgeschiedenen Bromsilbers nicht mehr, und es wird dann heiss abfiltrirt. Der Niederschlag wird erst mit heisser concentrirter, dann mit heisser verdünnter Essigsäure gewaschen, und das klare dunkelrothe Filtrat mit einer reichlichen Menge Wasser versetzt. Es scheidet sich dann ein braunes Oel ab, das sich aber, selbst nach mehrtägigem Stehen von der übrigen Flüssigkeit nicht trennt, sondern mit Aether extrahirt werden muss. Um die in den Aether mit übergehende Essigsäure zu entfernen, wird derselbe so lange mit einer 6—8 procentigen Lösung von K_2CO_3 geschüttelt, bis das Waschwasser alkalisch abläuft. Der Aetherextract wird dann mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether darauf abdestillirt. Es hinterbleibt ein braunes, ziemlich dickflüssiges Oel von schwachem, aber nicht Essigsäure-Geruch, so dass eine freiwillige Zersetzung in der Richtung einer Abspaltung von Acetyl nicht stattzufinden scheint. Wie die Analysen ergaben, sind in dem vorliegenden Körper beide Bromatome des Dibromids durch $C_2H_3O_2$ ersetzt, mithin kommt dem Körper die Constitution



zu. Die Bildung erfolgt nach der Gleichung

⁸⁹⁾ Ann. 182, 262.



Mit dieser Beständigkeit der Verbindung gegen Wasser stimmt auch die Beobachtung, dass hier selbst beim Ausfällen mit viel Wasser aus der essigsauren Lösung nur die diacetylrte Verbindung auftritt, während Forst und Zinke ⁹⁰⁾ beim Stilben durch fractionirte Fällung drei verschiedene Verbindungen, eine diacetylrte, eine monoacetylrte und eine mit zwei Hydroxylgruppen erhielten.

Eine Reinigung der Verbindung durch Destillation lässt sich nicht bewerkstelligen, da sich dieselbe dabei zersetzt, selbst wenn man im Vacuum und mit Anwendung einer Capillaren zum Durchsaugen geringer Mengen von Luft arbeitet. Die Flüssigkeit schäumt ausserordentlich stark auf und steigt regelmässig unter Zersetzung in die Vorlage über. Bei gewöhnlichem Luftdruck findet nicht ein so heftiges Schäumen statt, und es gelingt bei directem Erhitzen des Kölbchens ohne Drathnetz (um Ueberhitzung der Seitenwände zu vermeiden) eine kleine Menge Substanz unzersetzt überzutreiben. Dieselbe stellt ein hellrothes dünnflüssiges Oel dar von neutraler Reaction, dessen Siedepunkt etwa bei 315—320° liegt. Der grösste Theil der Verbindung zersetzt sich aber bei dieser Operation.

Folgende Analysen beweisen die Reinheit der Substanz:

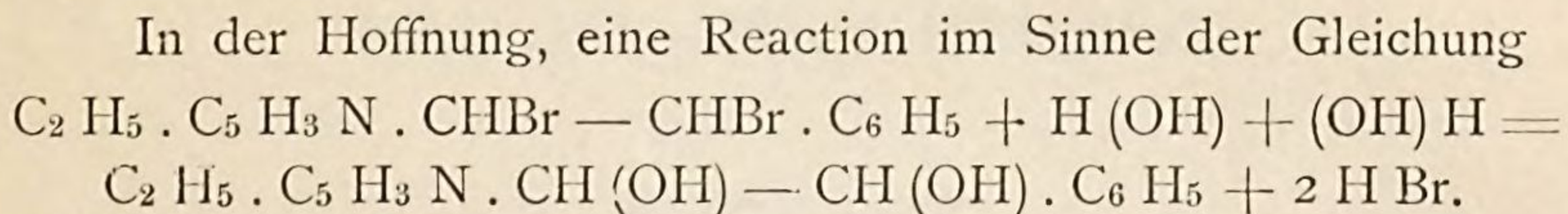
- I. 0,1172 gr. Substanz gaben 0,2996 gr CO₂ und
0,0692 » H₂ O.
- II. 0,1361 gr. Substanz gaben 0,3473 gr. CO₂ und
0,0808 » H₂ O.
- III. 0,2451 gr. Substanz gaben $v = 9,8$ ccm N bei
 $t = 12^\circ$ und
 $B = 753,8$ mm.
- IV. 0,1983 gr. Substanz gaben $v = 7,4$ ccm N bei
 $t = 11^\circ$ und $B = 758,4$ mm.

⁹⁰⁾ Ann. 182. 263.

Berechnet für:	Gefunden:			
$C_{19} H_{21} NO_4$	I	II	III	IV
C = 69,72 %	69,69	69,60	—	— %
H = 6,42 »	6,57	6,60	—	— »
N = 4,28 »	—	—	4,72	4,43 »

Das β' -Aethyl-Diacetyl- α -Stilbazol ist ein hellrothes, schon nach einigen Tagen dunkel und zähflüssig werdendes Oel, das in Wasser so gut wie unlöslich, in Alkohol und Aether und ebenso in mässig verdünnter Essigsäure leicht löslich ist.

Es wurde ferner der Versuch gemacht, an Stelle des Broms oder des Acetyls die Hydroxylgruppe einzuführen, um auf diese Weise sauerstoffhaltige Basen zu gewinnen; leider sind aber die Resultate nach dieser Richtung hin negativ ausgefallen.



zu erzielen, wurde das Bromproduct mit der 20fachen Menge Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 100—105° erhitzt. Es tritt bei dieser Temperatur noch keine Reaction ein. Erst bei 130—140° wird die Bromverbindung verändert: ein Theil wird in theerartige Producte verwandelt, während das Wasser eine gelbe Farbe annimmt. In demselben lässt sich eine nicht unbeträchtliche Menge Bromwasserstoffsäure durch Silbernitrat nachweisen. Der Inhalt der Röhren, in welchen sich beim Oeffnen kein Druck zeigte, wurde durch ein Filter gegossen, einige Male sauer mit Aether ausgeschüttelt und darauf mit kohlen-saurem Kali alkalisch gemacht. Es fällt dabei ein halbfestes gelbes Pulver aus, das durch Ausziehen mit Aether gesammelt und in dieser Lösung mit geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet wurde. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels hinterblieb ein braunes Oel, das ziemlich bald fest wurde und dann vollkommen die Eigenschaften vom β' -Aethyl- α -Stilbazol zeigte. Der Körper liess sich mit überhitztem Wasserdampf in derselben Weise übertreiben wie die Ausgangsbasis, auch er neigte dazu, schon im Kühler fest zu werden. Der Schmelzpunkt lag bei 58°. Eine Analyse bestätigte die Formel $C_{15} H_{15} N$.

0,1615 gr. Substanz gaben 0,5079 gr. CO_2 und
0,1078 » H_2O

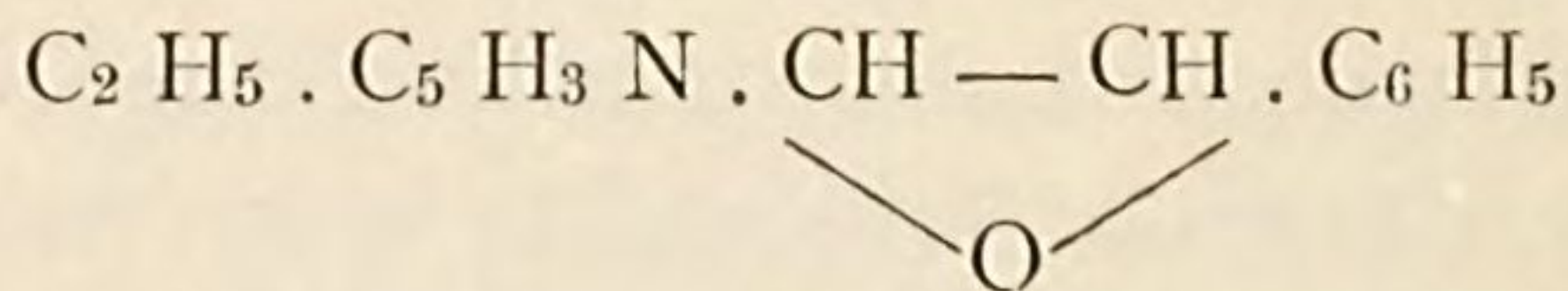
Berechnet für: Gefunden:

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}$.	
C = 86,14 %	85,78 %
H = 7,18 »	7,42 »

Dahingegen würde sich berechnen für $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}_2 =$
 $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_5\text{H}_3\text{N} \cdot \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$

C = 74,08 %
H = 6,99 »

und für $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO} =$



C = 80,00 %
H = 6,67 »

Die Bromwasserstoffreaction des Wassers ist also auf eine sekundäre Zersetzung zurückzuführen. Sie ist vielleicht in folgender Weise zu erklären. Da die doppelte Bindung in der Mittelgruppe des Moleküls wieder hergestellt ist, so ist das Brom also einfach ausgetreten. Zwei Atome Brom wirken dann in der Weise auf ein Molekül Wasser ein, dass sich zwei Moleküle HBr unter Austritt von Sauerstoff bilden. Dieser wird dann zur Oxydation eines Theiles der Bromverbindung verbraucht, wodurch das Auftreten der theerigen Producte erklärt werden kann; jedenfalls ist der Sauerstoff nicht in freier Form vorhanden, da die Röhren beim Oeffnen keinen Druck enthalten.

Ein Zusatz von Bleioxyd führte zu keinem besseren Resultat; auch hier konnte nur die Ausgangsbasis wiedererhalten werden.

Schliesslich wurde auch ein Versuch gemacht, aus der Acetylverbindung durch Verseifen den betreffenden hydroxylierten Körper darzustellen. Leider war eine durch Destillation gereinigte acetylierte Verbindung nicht zugänglich, so musste sich der Ver-

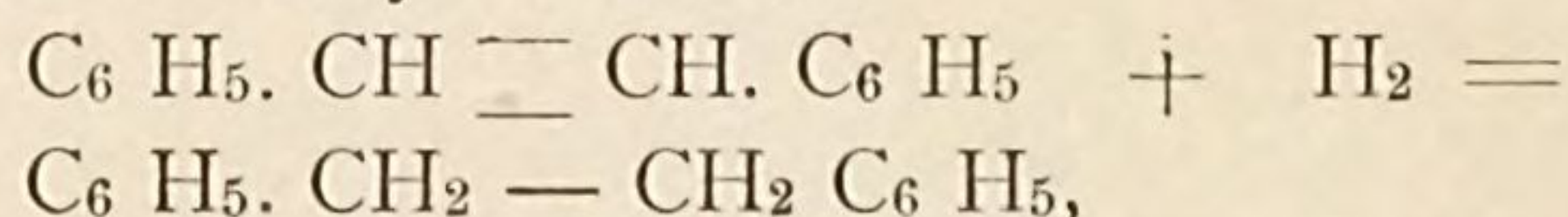
such auf das unreine Product beschränken. Bei anhaltendem Kochen mit Wasser und etwas Schwefelsäure löste sich zwar das braune Oel, doch konnte durch nachheriges Uebersättigen mit Kaliumcarbonat nur ein völlig unreiner Körper erhalten werden, der sich nicht umkrystallisiren liess und auch keine Salze gab.

IV.

Reduction des β' -Aethyl- α -Stilbazol mittelst concentrirter Jodwasserstoffsäure.

Darstellung von Dihydro- β' -Aethyl- α -Stilbazol.

Nach dem Vorgange von Limpricht und Schwanert⁹¹⁾, die aus Stilben mittelst concentrirter Jodwasserstoffsäure durch Sprengung der doppelten Bindung und Addition von zwei H-Atomen das Dibenzyl erhielten:



wurde auch beim Aethyl-Stilbazol diese Anlagerung versucht.

Zu dem Zwecke wurden je 1 gr. Base und 5 gr. concentrirte Jodwasserstoffsäure in zugeschmolzenen Röhren 2 Stunden auf 160—165° erhitzt. Beim Oeffnen zeigten die Röhren keinen Druck. Der Inhalt ist flüssig und besteht aus zwei deutlich getrennten Schichten, unten ein grünschillerndes Oel, wohl das mit Jod gemengte Jodid der Base oder das Perjodid selbst, oben eine rothweinfarbige, wässerige Schicht von verdünnter Jodwasserstoffsäure. Verkohlungen trat in keinem Fall ein. Der Inhalt wurde mit Wasser in einen Kolben gespült, und durch gasförmige schweflige Säure in der Siedehitze das entstandene Oel zersetzt. In wenigen Augenblicken wird die wässerige rothe Flüssigkeit hellgelb, während es längerer Zeit bedarf, um das am Boden sich absetzende grüne Oel zu entfärben. Es bildet sich dabei eine Emulsion von kleinen gelblichen Tröpfchen, dem Jodid der Base, welche ziemlich viel Wasser zur vollständigen Lösung beanspruchen. Diese wird dann in saurer Lösung zwei-

⁹¹⁾ Ann. 145. 334.

bis dreimal mit Aether extrahiert; derselbe färbt sich dabei gelblich, während die Lösung des Jodids so gut wie farblos wird. Durch Kali konnte dann die Base abgeschieden werden; sie sammelte sich als farbloses Oel an der Oberfläche und wurde mit Aether ausgezogen. Nach dem Trocknen der aetherischen Lösung durch Kali wurde das Lösungsmittel beinahe vollständig abdestilliert, der Rest mit trockenem Aether in ein kleines Kölbchen gespült und nun vorsichtig auf dem Wasserbad der letzte Rest des Aethers vertrieben. Es hinterblieb ein farbloses Oel, das der Destillation unterworfen wurde. Die Base siedet ganz glatt bei 305° (uncorr.), und es berechnet sich mit Hülfe eines zweiten Thermometers daraus der corrigierte Siedepunkt zu $316,3^{\circ}$ bei $B = 761,0$ mm Druck.

Es mag hier auf die regelmässige Steigerung in den Siedepunkten der drei bis jetzt bekannten Stilbazolbasen hingewiesen werden, welche bei den Dihydroverbindungen am deutlichsten auftritt, während die entsprechenden Piperidinkörper dieselbe ebenfalls, wenn auch nicht so scharf zeigen. Die Differenz beträgt etwa 12° für die uncorrigierten Siedepunkte.

	Uncorr. Siedepunkt	Diff.	Corr. Siedepunkt	Diff.
Dihydro- α -Stilbazol ⁹²⁾	$280,5^{\circ}$	12,2	$289,5^{\circ}$	13,4
Dihydro-Methyl-Stilbazol ⁹³⁾	$292,7^{\circ}$		$[302,9]^{\circ 94)}$	
Dihydro-Aethyl-Stilbazol	$305,0^{\circ}$	12,3	$316,3^{\circ}$	13,4

Zur Bestätigung der Reinheit der Substanz wurden folgende Analysen ausgeführt:

I. 0,1995 gr. Substanz gaben 0,6218 gr. CO_2 und
0,1498 » H_2O .

⁹²⁾ Baurath, Ber. XXI. 821.

⁹³⁾ Bachér, Ber. XXI. 3077.

⁹⁴⁾ Der corrigierte Siedepunkt ist von Bachér nicht angegeben, sondern aus dieser Tabelle berechnet.

II. 0,2043 gr. Substanz gaben 0,6380 gr. CO₂ und
0,1526 » H₂O.

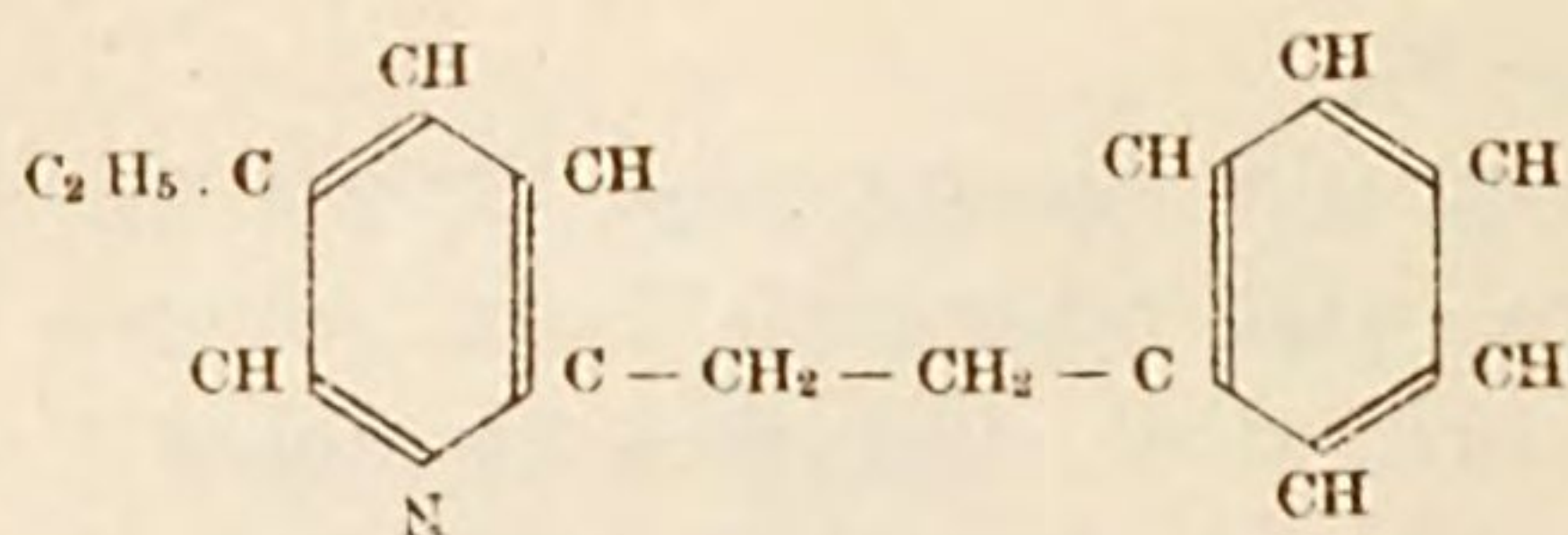
III. 0,1837 gr. Substanz gaben $v = 10,7$ ccm N bei
 $t = 13,5^{\circ}$ und
 $B = 758,0$ mm.

Berechnet für:

Gefunden:

C ₁₅ H ₁₇ N	I	II	III
C = 85,31 %	85,02	85,18	— %
H = 8,06 »	8,32	8,30	— »
N = 6,63 »	—	—	6,84 »

Dem entsprechend kommt der Base C₁₅ H₁₇ N die Formel



zu. Der Geruch der Base ist angenehm, nicht stark; er tritt aber beim Erwärmen mehr hervor.

In Wasser ist die Base sehr schwer, in Chloroform, Alkohol und Aether dagegen leicht löslich; mit letzterem in jedem Verhältniss mischbar. Mit Wasserdämpfen ist die Base flüchtig; auf Lakmus reagiert sie nicht, weder im trocknen noch im feuchten Zustand.

Das spec. Gewicht der Base wurde gefunden zu 1,016 bei 0° , bezogen auf Wasser von $+4^{\circ}$.

Salze des Dihydro- β' -Aethyl- α -Stilbazol.

Salzsaures Salz: Die Base löst sich sehr leicht in verdünnter Salzsäure. Da das entstehende Chlorid in Wasser sehr leicht löslich ist, so wurde versucht, es durch Stehenlassen unter dem Exsiccator krystallinisch zu gewinnen. Nach wochenlangem Stehen wird es auch fest, zeigt aber keine krystallinische Natur. Da es an der Luft leicht feucht und syrupös wird, so war es zu einer Analyse nicht geeignet. Aus Benzol und Ligroin wird es nur als Oel zurückerhalten.

Platindoppelsalz: Versetzt man eine nicht zu verdünnte Lösung des salzsauren Salzes der Base mit Platinchlorid, so fällt sofort ein dicker gelber ölicher Niederschlag aus, der aber schon nach kurzer Zeit fest wird und ein flockiges Aussehen hat. Krystallisirt man denselben aus verdünnter Salzsäure um, so erhält man ein gelbes Salz, das in ganz prachtvollen, zwei Centimeter langen Nadeln krystallisirt und ausserordentlich starken Glanz besitzt. Dasselbe hat die Zusammensetzung $(C_{15}H_{17}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, wie folgende Analysen zeigen:

I. 0,1417 gr. Substanz gaben 0,2250 gr. CO_2 und
0,0581 » H_2O

II. 0,1079 gr. Substanz gaben 0,0252 gr. Pt.

Berechnet für:	Gefunden:	
$(C_{15}H_{17}N \cdot HCl)_2PtCl_4$	I	II
C = 43,30 %	43,34	— %
H = 4,33 »	4,59	— »
Pt = 23,37 »	—	23,32 »

Der Schmelzpunkt des über Schwefelsäure getrockneten Salzes liegt bei 168° .

Golddoppelsalz: Im Gegensatz zu dem Goldsalz des Dihydro- α -Stilbazols, welches Baurath⁹⁴⁾ als das am besten charakterisirte Salz seiner Base beschreibt, ist das entsprechende Salz der äthylirten Base hartnäckig ölig und konnte bei allen Versuchen mit verschiedener Concentration des Lösungsmittels nicht krystallisirt erhalten werden. Durch wochenlanges Stehen unter dem Exsiccator über Kalk und Schwefelsäure erstarrt der Syrup zuletzt zu einer dunkelgelben festen Masse, die aber keine deutliche krystallinische Structur zeigt. Auch neigt das Salz dazu, sich zu reduciren. Zwei Goldbestimmungen lieferten Zahlen, welche auf einen Krystallwassergehalt von 1 Molekül Wasser schliessen lassen.

I. 0,2557 gr. Substanz gaben 0,0881 gr. Au.

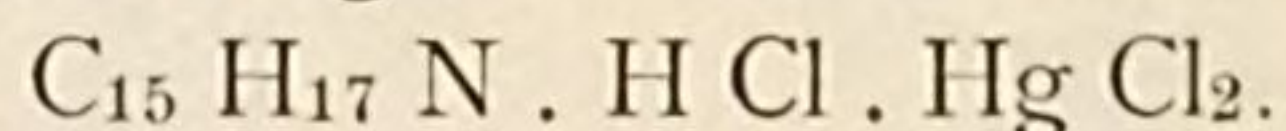
II. 0,1636 gr. Substanz gaben 0,0566 gr. Au.

⁹⁴⁾ Ber. XXI, 822.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{15} H_{17} N . HCl . Au Cl_3 + H_2O$	I	II
Au = 34,53 %	34,45	34,59 %

Das Salz ist schon unter 100° geschmolzen.

Quecksilberdoppelsalz: Beim Versetzen einer salzsauren Lösung der Base mit $Hg Cl_2$ entsteht ein im ersten Augenblick öliges dann aber fast momentan erstarrender Niederschlag. Derselbe bildet unter dem Mikroskop filzartige Conglomerate überaus feiner Nadelchen. Aus ganz verdünnter Chlorwasserstoffsäure umkrystallisirt, bildet sich daraus ein Doppelsalz von seltener Schönheit. Von der Oberfläche abwärts und umgekehrt vom Boden herauf, schiessen glänzend weisse zarte Nadeln an, von denen einige eine Länge von über 6 cm erreichen. In der Mutterlauge sind die Krystalle weich, nach dem Trocknen spröde. Die Analysen ergaben die Formel



I. 0,3921 gr. Substanz gaben 0,4994 gr. CO_2 und 0,1341 gr H_2O

II. 0,2765 gr. Substanz gaben 0,1230 gr. $Hg S$.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{15} H_{17} N . HCl . Hg Cl_2$	I.	II.
C = 34,72 %	34,73	— %
H = 3,47 »	3,79	— »
Hg = 38,58 »	—	38,34 »

Der Schmelzpunkt des über Schwefelsäure getrockneten Salzes liegt bei $136,5^{\circ}$.

Pikrat: Durch Zusatz von Pikrinsäure zu der verdünnten Lösung des salzsauren Salzes der Base scheidet sich das Pikrat in Form kleiner gelber regelmässig gebauter Sterne ab. Das Salz ist im Wasser schwerlöslich und lässt sich daraus durch Umkrystallisiren in schönen glänzenden, citronengelben Nadeln erhalten.

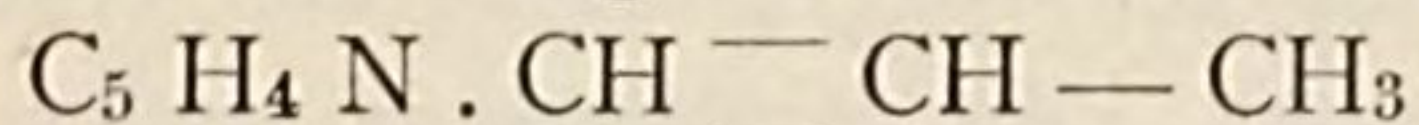
V.

Reduction des β' -Aethyl- α -Stilbazol mittelst Natrium und Alkohol.

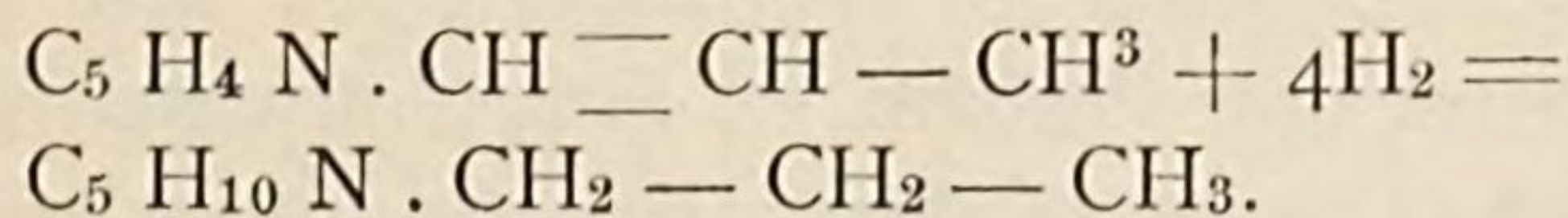
Darstellung von Octohydro- β' -Aethyl- α -Stilbazol.
(β' -Aethyl- α -Stilbazolin.)

Nach der Reductionsmethode von L a d e n b u r g ⁹⁵⁾ mittelst Natrium und Alkohol, welche stets mit grossem Vorthail bei der Ueberführung der Pyridin- in Piperidinbasen angewendet worden ist, konnte auch beim Dihydro- β' -Aethyl- α -Stilbazol eine Sprengung der doppelten Bindungen des Pyridinkernes erwartet werden, wodurch eine um 6 H-Atome reichere, also eine Piperidinbase gebildet werden musste.

Wie aber L a d e n b u r g bei der synthetischen Darstellung des Coniins ⁹⁶⁾ zeigte, wird durch die Reduction mit Natrium und Alkohol auch eine doppelte Bindung in der Seitenkette gelöst, so dass auch hier 2 H-Atome in derselben Operation addirt werden. L a d e n b u r g konnte so aus α -Allylpyridin



das Coniin darstellen, indem neben der Umwandlung des Pyridin- in den Piperidinkern die Allylgruppe in die Propylgruppe übergeführt wurde:

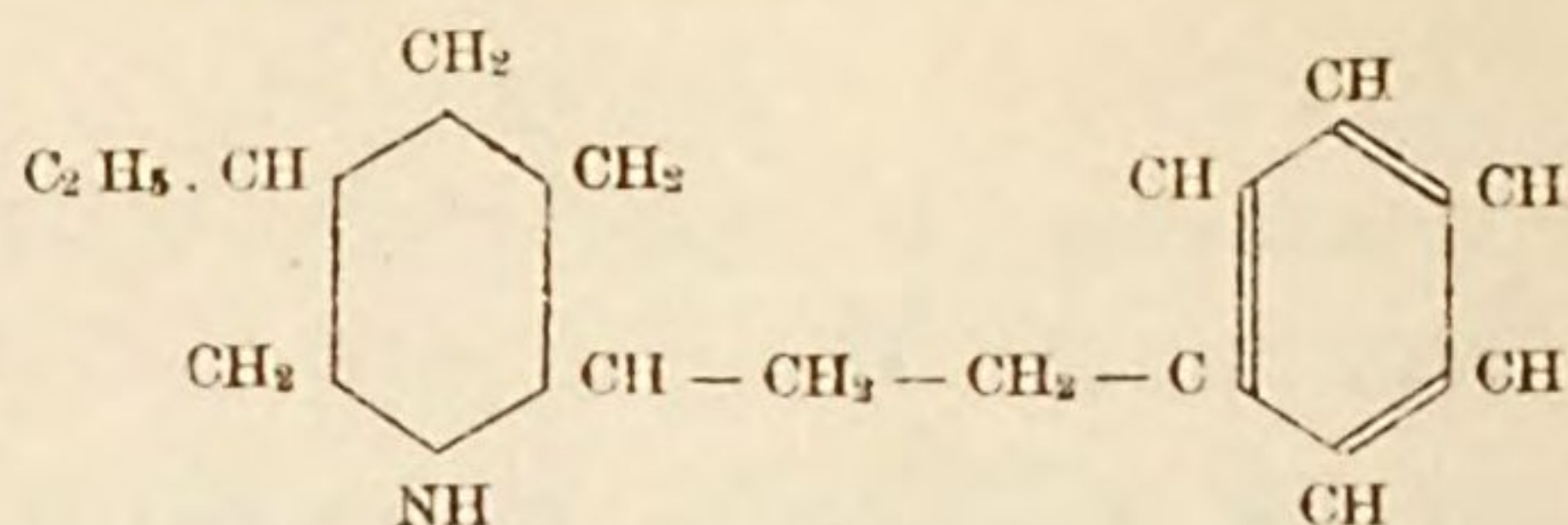


Es war deshalb bei der Darstellung des β' -Aethyl- α -Stilbazolin nicht geboten, als Ausgangskörper die dihydrierte Base zu wählen, sondern man konnte vom β' -Aethyl- α -Stilbazol selbst ausgehen, und an dieses durch die L a d e n b u r g'sche Methode 8 H-Atome anlagern.

⁹⁵⁾ Ber. XVII, 156, 338, 513.

⁹⁶⁾ Ber. XIX, 2579.

Man erhält so eine Base von der Constitution



und der Formel $C_{15}H_{23}N$, das β' -Aethyl- α -Stilbazolin. Freilich ist die Ausbeute keine glänzende, da es im besten Fall nur gelang, 15—18 % der angewandten Base als Piperidinbase zurückzuerhalten.

Zur Ausführung der Operation wurden je 10 gr. Base in der sechsfachen Menge absoluten Alkohols gelöst und auf dem Wasserbad in einem Kolben erwärmt. Durch ein aufgesetztes T Rohr, das mit seinem engeren Schenkel mit einem aufwärts gerichteten Kühler in Verbindung stand, wurde nach und nach das Vierfache der theoretischen Menge Natrium eingetragen, d. h. auf 10 gr. Base 40 gr. Natrium. Während der Reaction wurde der Alkohol immer im Sieden erhalten; Ammoniak konnte am oberen Ende des Kühlers durch den Geruch sowohl, wie durch Lackmus nachgewiesen werden. Sobald sich das Natrium nur noch schwierig löste, wurde durch den Kühler etwas absoluter Alkohol nachgegeben. Nachdem alles Natrium eingetragen und die Masse erkaltet war, wurde das entstandene Alkoholat durch Wasser zersetzt, die Flüssigkeit sauer gemacht und der Alkohol abdestillirt. Dabei scheidet sich ein, in sekundärer Reaction gebildeter Kohlenwasserstoff als braunes Oel an der Oberfläche ab, der, solange die Flüssigkeit über ca. 50° warm ist, nicht erstarrt und deshalb im Scheidetrichter vollständig abgehoben werden kann. Oder aber man lässt die Flüssigkeit erkalten, wobei er zu warzenförmigen Krystallen erstarrt, und filtrirt dann ab. Auf beide Weisen lässt er sich vollständig entfernen. Eine nähere Untersuchung des Kohlenwasserstoffs wurde jedoch nicht vorgenommen.

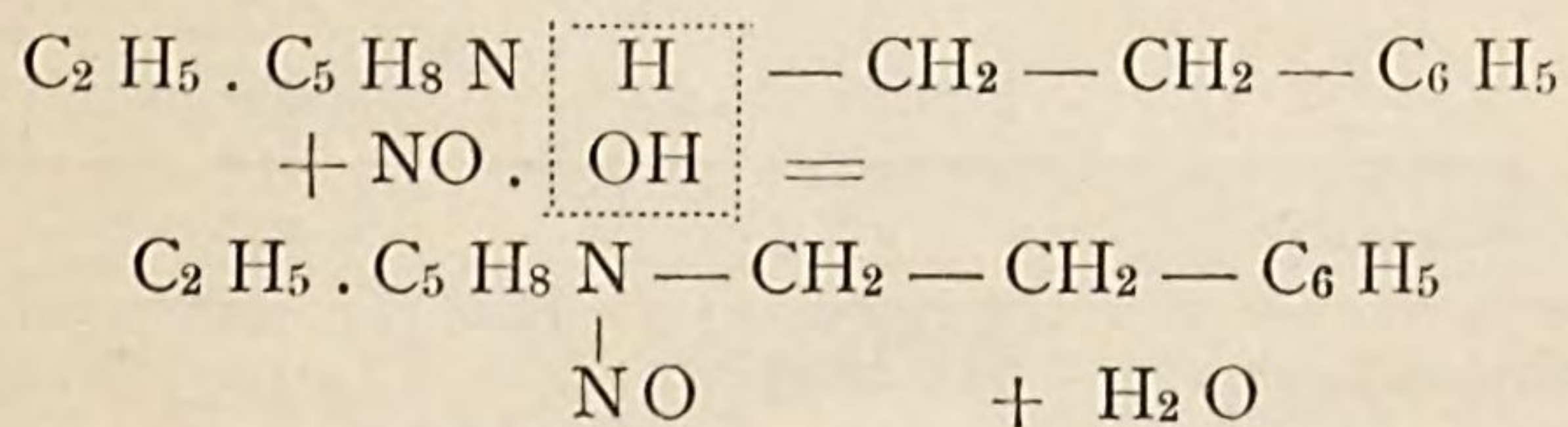
Die vom Kohlenwasserstoff befreite Flüssigkeit wurde dann alkalisch gemacht, und die entstandene Piperidinbase durch Ausschütteln mit Aether gewonnen. Der aetherische Auszug wurde

mit festem Kali getrocknet, filtrirt und dann der Aether zur Gewinnung der Base abdestillirt.

Die Bildung des erwähnten Kohlenwasserstoffs ist es, welche die Ausbeute an Piperidinbase wesentlich beeinträchtigt. Es wurde deshalb die Reaction in der Weise versucht, dass zunächst in der Kälte angefangen und dann späterhin nur schwach erwärmt wurde. Auch mit einem ziemlich grossen anfänglichen Quantum Alkohol wurde gearbeitet, und schliesslich Amylalkohol, der durch längeres Erhitzen mit Kalk getrocknet war, verwandt. Alle diese Wege geben aber noch schlechtere Ausbeute als oben angegeben; mit Amylalkohol entstand fast gar keine Piperidinbase.

Verhältnismässig am besten geht die Reaction bei Anwendung von möglichst wenig absolutem Aethylalkohol, bei fortwährendem lebhaften Sieden desselben und nicht alzu schnellem Eintragen des Natriums, so dass die Reaction für 10 gr. Base etwa 2 Stunden in Anspruch nimmt. Die Ausbeute beträgt dann 15—18 %.

Um die durch Abdestilliren des Aethers gewonnene Piperidinbase, welche, da sie sekundärer Natur ist, ein Nitrosamin liefern musste, zu reinigen, wurde aus derselben eine ziemlich concentrirte, schwach salzsaure Lösung hergestellt und dieselbe dann anfangs in der Kälte, später auf dem Wasserbad mit Natriumnitrit behandelt, wobei dafür Sorge getragen wurde, dass die Flüssigkeit immer ganz schwach sauer blieb. Es entsteht so durch Eintritt der NO-Gruppe das Nitrosamin der betreffenden Base, gemäss der Gleichung



Das Nitrosamin wurde durch Aether ausgezogen und dieser dann auf dem Wasserbad vertrieben, wobei die Nitrosoverbindung als roth gefärbtes Oel von dem, dieser Körperklasse zukommenden charakteristischen Geruch, zurückbleibt. Auf eine Destillation der Verbindung wurde verzichtet, weil sich schon beim α -Stil-

bazol der entsprechenden Körper als nicht destillierbar erwiesen ⁹⁷⁾ hatte, sondern unter Zersetzung in theerige Producte übergegangen war.

Der Nitrosamin wurde deshalb mit etwas concentrirter Salzsäure vermischt und in einem kleinen Kolben mit aufwärts gerichtetem Ableitungsrohr, an dem ein Kühler befestigt war, durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure zersetzt. Kühlen durch Eis oder Wasser ist dabei nicht erforderlich, da ein Erwärmen und Aufschäumen bei der Reaction nicht eintritt. Ueberhaupt zersetzt sich die Nitrosoverbindung selbst beim Erwärmen auf dem Wasserbad nur äusserst träge.

Die Reactionsmasse wurde mit Wasser verdünnt und zur Entfernung etwaiger unzersetzter Nitrosoverbindung mit Aether in saurer Lösung ausgeschüttelt. Die vom Aether getrennte Flüssigkeit wurde dann alkalisch gemacht und daraus durch abermaliges Extrahiren mit Aether die nun von allen nicht secundären Beimengungen befreite Base gewonnen. In dieser Lösung wurde sie durch Kali getrocknet. Nach Vertreibung des Aethers hinterblieb ein röthliches Oel, das nach zweimaliger Destillation farblos übergang. Der Siedepunkt wurde zu 303° (uncorr.) bestimmt, während mit Hülfe eines zweiten Thermometers der corrigirte Siedepunkt sich zu 314,2 berechnet bei $B = 761,0$ mm.

Auch bei den drei Stilbazolinbasen zeigt sich eine ähnliche, wenn auch nicht so scharfe Regelmässigkeit in den Siedepunkten. Auch hier beträgt die Differenz etwa 12°.

	Uncorr. Siedepunkt	Diff.	Corr. Siedepunkt	Diff.
α -Stilbazolin ⁹⁸⁾	278,5°	12,2	288,0°	13,1
Methyl-Stilbazolin ⁹⁹⁾	290,7°		[301,17] ¹⁰⁰⁾	
Aethyl- α -Stilbazolin	303,0°	12,3	314,2°	13,1

⁹⁷⁾ Baurath, Ber. XXI. 823.

⁹⁸⁾ Baurath, Ber. XXI. 823.

⁹⁹⁾ Bachér, Ber. XXI. 3078.

¹⁰⁰⁾ Vergleiche Anmerk. ⁹⁴⁾ Seite 55.

Vergleicht man die Siedepunkte der zu derselben homologen Gruppe gehörigen drei Basen mit einander, so findet man eine weitere Regelmässigkeit. Während die dihydrierten Basen gegen die betreffenden Ausgangsbasen eine Siedepunktserniedrigung um etwa $30-40^{\circ}$ zeigen, liegen die Siedepunkte der völlig hydrierten Basen von denen der dihydrierten um 2° entfernt, besonders wenn man für die methylierten Verbindungen die in obigen beiden Tabellen angegebenen Mittelwerthe einsetzt:

Dihydro- α -Stibazol α -Stilbazolin	$280,5^{\circ}$ $278,5^{\circ}$ } 2°
Methyl-Dihydro- α -Stilbazol Methyl- α -Stilbazolin	$292,7^{\circ}$ $290,7^{\circ}$ } 2°
Aethyl-Dihydro- α -Stilbazol Aethyl- α -Stilbazolin	$305,0^{\circ}$ $303,0^{\circ}$ } 2°

Was die Eigenschaften des β' -Aethyl- α -Stilbazolin betrifft, so stellt es ein farbloses Oel dar, das sich als Piperidinbase sowohl durch eine stark alkalische Reaction, als auch durch einen äusserst penetranten Geruch charakterisirt, welcher beim Erwärmen geradezu widerlich wird. In Wasser ist die Base schwer löslich, mit Wasserdämpfen flüchtig. In Chloroform, Benzol, Aether und Alkohol ist sie leicht löslich, mit letzteren beiden in jedem Verhältniss mischbar. Mit flüchtigen Säuren tritt leichte Nebelbildung ein.

Die Reinheit der Base bestätigen folgende Analysen:

- I. 0,1936 gr. Substanz gaben 0,5899 gr. CO_2 und 0,1884 gr. H_2O
- II. 0,1621 gr. Substanz gaben 0,4936 gr. CO_2 und 0,1557 gr. H_2O .
- III. 0,2010 gr. Substanz gaben $v = 11,4$ ccm N bei $t = 13,0^{\circ}$ und $B = 758,0$ mm.

Berechnet für:

Gefunden:

$C_{15} H_{23} N$	I	II.	III
C = 82,94 %	83,10	83,03	— %
H = 10,59 »	10,79	10,67	— »
N = 6,47 »	—	—	6,68 »

Das specif. Gewicht der Base bei 0° beträgt 0,9663 bezogen auf Wasser von + 4°.

Horstmann's Theorie¹⁰¹⁾, nach welcher je zwei, im Kohlenstoffring addirte Wasserstoffatome eine Erhöhung des Molekularvolumens um 5,5—6 beanspruchen, und welche durch die Veröffentlichung der Zusammenstellung der Pyridin- und Piperidinbasen durch L a d e n b u r g ¹⁰²⁾ eine erweiternde Bestätigung gefunden hatte, lässt sich auch bei den immerhin complicirt zusammengesetzten Stilbazolbasen durchführen. Nach der Gleichung

$$v = \frac{M}{s}$$

wo v das Molekularvolumen, M das Molekulargewicht und s das specifische Gewicht bedeutet, berechnet sich für die Dihydrobase aus $M = 211$ und $s = 1,016$ v zu 207,7. In gleicher Weise erhält man für die Octohydrobase aus $M = 217$ und $s = 0,9663$ v zu 224,6. Die Differenz für die 6 H-Atome beträgt also 16,9, oder 5,6 für je 2, während sich als Mittel für die Horstmann'sche Theorie die Zahl 6 empirisch ergeben hat. Für die beiden andern Stilbazolbasen sind ganz ähnliche Werthe gefunden worden, nämlich für α -Stilbazolin 5,5 ¹⁰³⁾ und für Methyl-Stilbazolin 5,4. ¹⁰⁴⁾

Salze des β' -Aethyl- α -Stilbazolins.

Die Salze des Aethyl-Stilbazolins neigen so wenig zur Krystallisation, dass es trotz der mannigfaltigsten Versuche nicht gelang, auch nur eines krystallisirt zu erhalten.

¹⁰¹⁾ Ber. XX. 777.

¹⁰²⁾ Ber. XXI. 288.

¹⁰³⁾ Baurath, Ber. XXI. 823.

¹⁰⁴⁾ Bachér, Ber. XXI. 3079.

Das salzsaure Salz ist sehr leicht löslich, so dass es sich selbst aus ziemlich concentrirten Lösungen nicht abscheidet. Beim Verdunsten der überschüssigen Salzsäure im Exsiccator blieb es als zäher Syrup zurück, der auch nach wochenlangem Stehen nicht fest wurde. Auch konnte durch andere Lösungsmittel, wie Benzol oder Ligroin kein besseres Resultat erzielt werden.

Das Platindoppelsalz fällt zwar fest aus, bildet aber einen structurlosen, käsigen Niederschlag, der schon bei gelindem Erwärmen zur Verharzung neigt. Da das Goldsalz vollkommen ölig fiel, so wurde eine grössere Portion des unreinen Platinsalzes dargestellt und dieses mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Nachdem vom gefällten Platinsulfid abfiltrirt war, konnte aus dem farblosen eingedampften Filtrat das Platinsalz in fester, aber nicht krystallinischer Form erhalten werden. Es lässt sich nicht in üblicher Weise mit Aether-Alkohol waschen, da es hiermit sofort auf dem Filter zusammenölt. Eine Platinbestimmung des mit kaltem Wasser gewaschenen Salzes ergab folgendes Resultat:

0,0796 gr. Substanz gaben: 0,0183 gr. Pt.

Berechnet für:

Gefunden:

$(C_{15} H_{23} N . H Cl)_2 Pt Cl_4$,

Pt = 23,04 %

22,99 %

Das Goldsalz konnte selbst aus der durch das Platinsalz gereinigten salzsauren Lösung der Base nicht fest erhalten werden. Es fiel als Oel aus und erstarrte auch nach wochenlangem Stehen unter dem Exsiccator über Kalk und Schwefelsäure nicht.

Physiologische Wirkung der β' -Aethyl- α -Stilbazolderivate.

Da die vorliegende Base dem α -Stilbazolin sowohl wie auch dem Coniin verwandt ist, und diese beiden Körper ausgeprägte physiologische Wirkungen zeigen, so war zu vermuthen, dass auch das aethylirte Stilbazolin sich in dieser Richtung analog

verhalte. Die Versuche, welche mit einer vollkommen neutralen Lösung der Base in Salzsäure vorgenommen wurden, sind von Herrn Prof. Dr. Falck ausgeführt. Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank dafür auszusprechen.

»Die zur Verfügung gestellten wässerigen Lösungen der Hydrochlorate wurden in erster Linie zur Feststellung der Wirkungsintensität benutzt. Weissen Mäusen wurden abgemessene Mengen der Lösungen unter die Haut gebracht. Hier die erhaltenen Ergebnisse:

Nr. der Versuche	Name des Giftes	Gewicht der Maus	Dosis in mg	Dieselbe für 1000 g Maus berechnet in mg	Schicksal
1	β' -Aethyl- α -Stilbazol	20,48 g	48,26	2356,4	Starb nach 5 Stunden
2		25,06	48,26	1925,8	» » ? »
3		17,35	28,96	1668,9	» » c. 20 »
4		22,58	33,78	1496,1	» » ? »
5		16,79	22,92	1365,2	» » ? »
6		17,98	23,65	1315,2	» » c. 24 »
7		18,34	23,16	1263,0	» nicht
8		16,03	19,30	1204,2	» »
9	β' -Aethyl- α -Dihydrostilbazol	19,57	20,66	1055,6	Starb nach c. 7 Stunden
10		25,67	23,52	916,3	» » c. 7 »
11		24,10	18,82	780,8	» » c. 18 »
12		17,31	10,33	596,8	» » ? »
13		22,17	13,17	594,0	» » mehr als 18 St.
14		18,78	9,41	501,0	» » » » 18 »
15		17,31	7,76	448,4	» » » » 18 »
16		20,60	8,94	433,8	» » » » 18 »
17		19,70	8,23	417,9	» nicht.
18		24,18	9,41	389,0	» »
19	β' -Aethyl- α -Stilbazolin	22,36	10,07	450,4	Starb nach 4 ¹ / ₄ Minuten
20		24,51	5,04	205,4	» » 8 »
21		21,38	3,02	141,3	» » 5 »
22		19,96	2,42	121,1	» » 12 »
23		20,47	2,22	108,2	» » 12 ¹ / ₂ »
24		22,06	2,22	100,4	» » 15 ¹ / ₂ »
25		23,14	2,22	95,7	» nicht.
26		21,28	1,91	89,9	» »
27		22,87	1,61	70,4	» »

Ueber die Tödtungsdosen belehrt folgende Zusammenstellung:

Hydrochlorat des β' -Aethyl- α -	höchste expe- rim. aletale Dosis in mg a.	niedrigste ex- perim. letale Dosis in mg b.	Tödtungsdosis Mittel von a und b	Procent-Verhältniss der Dosen	
Stilbazolin . .	95,7	100,4	98,1	100,0	23,0
Dihydrostilbaz.	417,9	433,8	425,9	434,1	100,0
Stilbazol . . .	1263,0	1315,2	1289,1	1314,0	302,7

Das Aethyl-Stilbazolin unterscheidet sich von der Dihydrobase durch 6, dem Pyridinkern angelagerte H-Atome, diese Base von dem Aethyl-Stilbazol durch 2 H-Atome, welche an die, den Benzol- und Pyridinring verbindenden C-Atome angelagert sind. Durch die hier angedeutete Ueberführung einer Base in die andere wird die Intensität der Wirkung des Aethyl-Stilbazols — der am schwächsten wirkenden Base — von Stufe zu Stufe erhöht, umgekehrt proportional der Gabengrösse. Die Tödtungsdosen wachsen aber von dem Aethyl-Stilbazolin zur Dihydrobase um 334,1 %, von dieser zum Stilbazol um 202,7 %. Hieraus berechnet sich

	für je 1 H-Atom, angelagert	Erhöhung der Dosis um	Verhältniss von a : b
a. dem Pyridinkern		55,7 %	1
b. der Brücke		101,4 »	1,82

Aus diesen Werthen geht hervor, dass ein der Brücke angelagertes H-Atom die Wirkungsintensität doppelt so stark beeinflusst als ein H-Atom, welches dem Pyridinring angefügt ist.

Das β' -Aethyl- α -Stilbazol wirkt lähmend auf die Nervencentren. Die Wirkung beginnt spät, oft erst viele Stunden nach der Einspritzung, breitet sich nach und nach über den ganzen Körper aus und führt — ohne Krampf — schliesslich zum Tod. — Aehnlich wirkt die Dihydrobase, nur tritt die Lähmung schneller hervor; dieselbe führt trotzdem erst nach vielen Stunden zum Tode.

Das Aethyl-Stilbazolin dagegen bewirkt, in letaler Dosis bei Maus, Katze und Hund angewandt, sehr schnell, in wenigen Minuten, die heftigsten tetanusartigen Krampfanfälle,

welchen bald Lähmung und Tod folgt. Letzteres trat bei einer Katze nach 17, bei einem Hunde nach 10 Minuten ein. Ueber die Wirkung aletaler Dosen geben folgende Protocollauszüge Aufschluss.

Einer 23,14 gr. schweren Maus werden 2,22 mg. (= 95,7 mg. für 1000 gr. Thier) des Hydrochlorates um

- 11^h 15^m: unter die Haut gespritzt.
 18^m: 22 Inspirationen in 5 Sec., sehr unruhig.
 19^{1/2}^m: Krampfartige Bewegungen.
 21^m: Emprosthotonusartiger Anfall.
 21^{1/2}^m: Nachlass; 17 Inspirationen in 5 Sec.
 22^m: Emprosthotonus.
 24^m: Liegt ruhig zur Seite, 16 Inspirationen in 5 Sec.
 27^{1/2}^m: Krampf.
 37^m: Speichelfluss; lähmungsartige Schwäche des Thieres.
 39^{1/2}^m: Speichelfluss; 13 Inspirationen in 5 Sec.
 12^h 29^m: Hat bis jetzt gelähmt zur Seite gelegen; wälzt sich jetzt umher und setzt sich auf; Kopf gestützt.
 1^h 30^m: Geht umher.

Einem 920 gr. schweren Hunde werden 36,25 mg. (= 39,4 mg. für 1000 gr. Thier) des Hydrochlorates um

- 11^h 10^m: unter die Haut gespritzt.
 14^m: Schwaches Zittern.
 14^{1/2}^m: Heftiger Zitter- und Kaukrampf, dann klonische Krämpfe.
 15^{1/2}^m: Nachlass; geht mit steifen Beinen, hochgehaltenem Kopfe, von links nach rechts (wie der Uhrzeiger) einen Kreis beschreibend.
 19^m: 2. Anfall, mit opisthotonischer Kopfhaltung.
 20^m: 3. Anfall, bleibt jetzt zur Seite liegen. — Noch 9 Anfälle bis
 35^m: Die Athmung ist nach dem Anfall sehr erschwert, verlangsamt, — noch 5 Anfälle bis
 49^m: Setzt sich wieder auf mit nach links gebogenem Körper.
 49^{1/2}^m: 18. (letzter) Anfall.

- 50^m: Arbeitet im Zimmer umher, nach der linken Seite hinschiebend und von rechts nach links einen Kreis beschreibend.
- 52^m: Liegt jetzt ruhig; hin und wieder schwaches Zittern einzelner Muskelgruppen. — Erholt sich dann vollkommen, während ein anderes Thier, nach 76,87 mg. für 1000 gr. Gewicht schnell (10 Min.) getödtet wurde, ein 3. Hund, dem 23 mg. ‰ beigebracht worden war, keine Giftwirkung erkennen liess. —

Da die zur Verfügung gestellte Aethyl-Stilbazolinmenge aufgebraucht war, musste von der Fortsetzung dieser Untersuchungen abgesehen werden.

Durch diese Versuche ist bewiesen, dass das β' -Aethyl- α -Stilbazol sowie die Dihydrobase gleichartig: lähmend wirken, während das Aethyl-Stilbazolin zunächst heftige Erregung: Tetanus-artige Krämpfe bedingend, hervorruft, der später erst Lähmung (nach letalen Gaben) oder lähmungsartige Schwäche folgt.

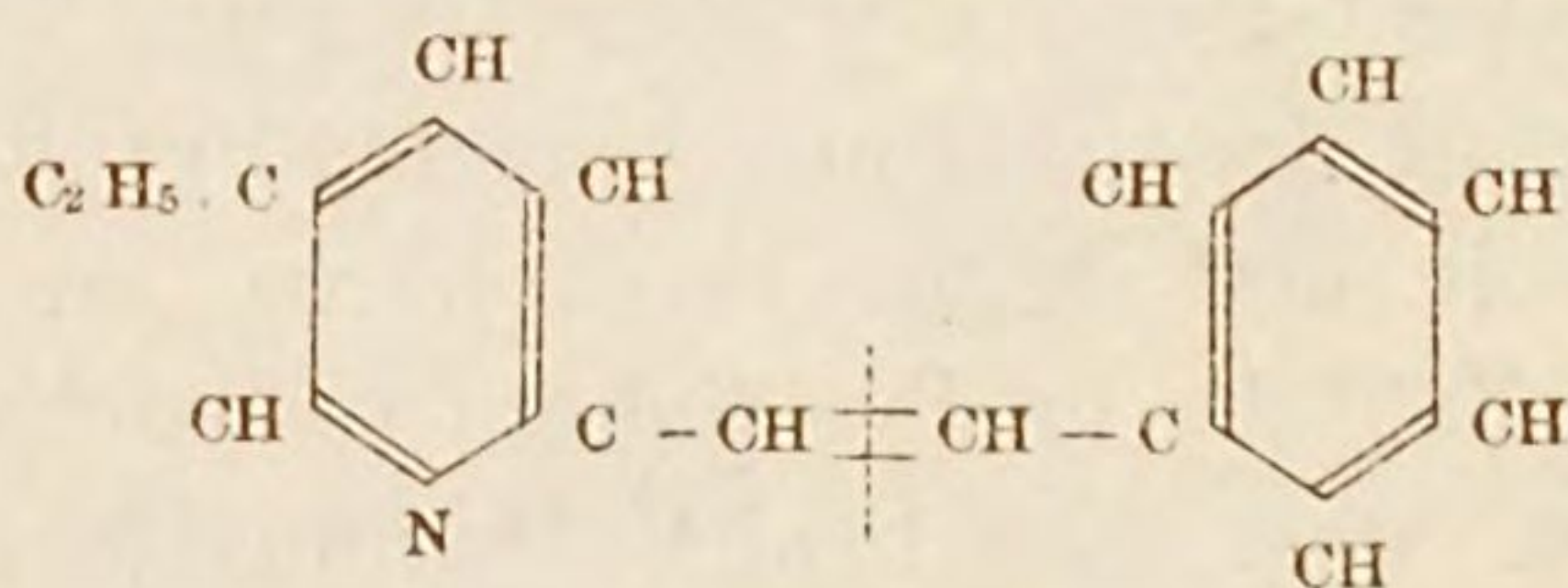
Die Wirkungsart der zusammengesetzten Pyridinderivate, des β' -Aethyl- α -Stilbazols und seiner Hydrobasen, ist somit einzig und allein von der Zahl der im Pyridinkern vorhandenen H-Atome abhängig, der Art, dass den beiden Pyridinabkömmlingen (die ersten 5 H-Atome) ausschliesslich lähmende, der Piperidinbase (in Folge der Anlagerung von noch 6 H-Atomen) aber auch erregende Wirkung zukommt. Durch Anlagerung zweier H-Atome an die, den Pyridin- und Benzolring verbindenden C-Atome (Brücken-H-Atome) wird die Wirkung nur quantitativ, nicht qualitativ beeinflusst. «

Falck.

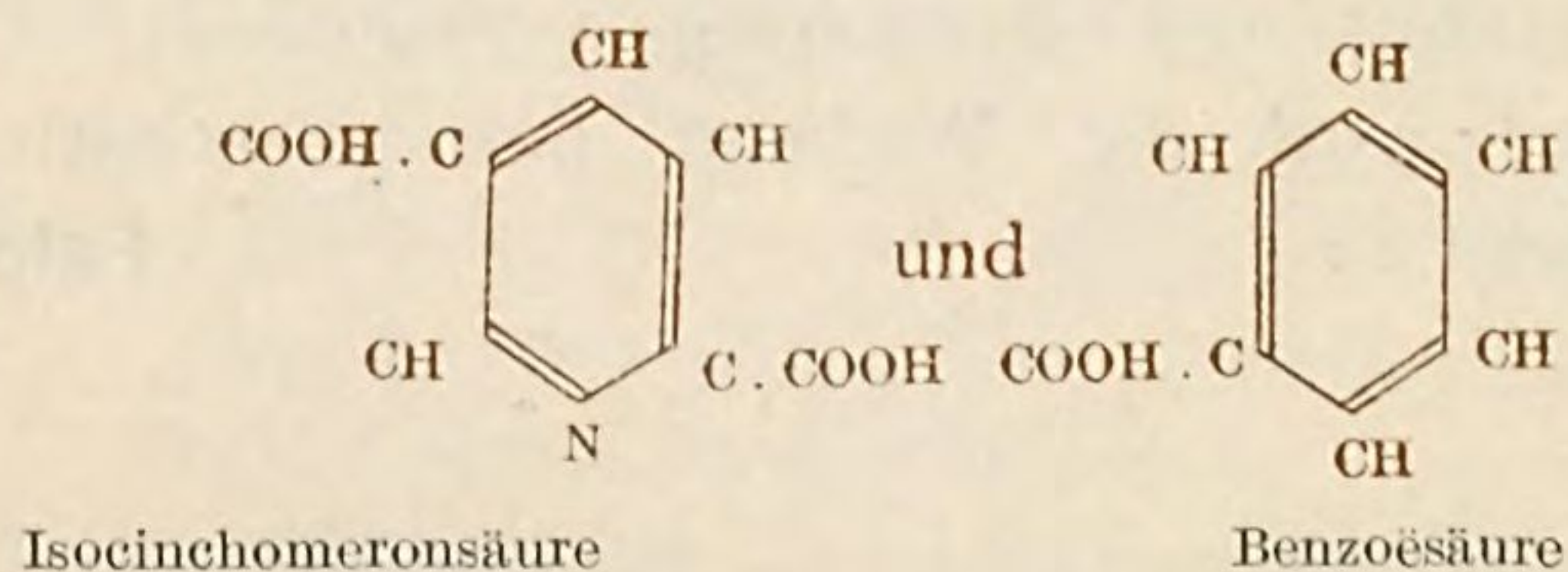
VI.

Constitutionsbeweis mittelst Oxydation.

Um zu ermitteln, ob dem β' -Aethyl α -Stilbazol thatsächlich die oben angegebene Constitutionsformel entspricht, wurde die Base mit Kaliumpermanganat oxydirt: es mussten sich dann als Oxydationsproducte sowohl Isocinchomeronsäure als auch Benzoësäure ergeben, indem durch die Reaction eine Sprengung des Moleküls bei der doppelten Bindung eintritt, und alle Seitenketten, oder die Reste derselben in Carboxyl übergeführt werden. Es mussten also aus

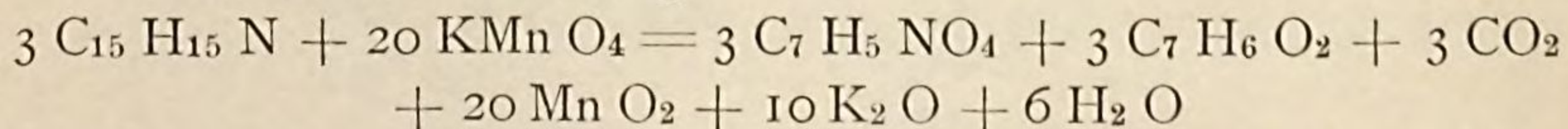


die beiden Säuren



entstehen. Man gelangt so zu Körpern bekannter Constitution, aus denen man einen Rückschluss auf das Molekül des untersuchten Körpers ziehen kann.

Gemäss der Gleichung:



wurden bei der Oxydation zu 8 gr. Base 40 gr. KMn O_4 ge-

geben, letzteres in 2 % iger Lösung. Die Reaction wurde durch Erwärmen und durch häufiges Umschütteln unterstützt. Nach etwa 20 Stunden war die Entfärbung vollständig eingetreten. Es wurde dann heiss vom Braunstein abfiltrirt, derselbe noch einige Male mit Wasser ausgekocht und dieses mit dem ersten Filtrat vereinigt. Dann wurde mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt und unter möglichster Erhaltung der neutralen Reaction die Flüssigkeit bis auf ein kleines Volumen eingedampft. Durch Zusatz des gleichen Volumens Alkohol wurde dann das schwefelsaure Kalium gefällt und von dem Niederschlag abgesaugt. Nach Entfernung des Alkohols wurde im Filtrat die Benzoësäure durch Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure ausgefällt, der Rest mit Aether ausgeschüttelt und die Flüssigkeit darauf wieder mit Kali genau neutralisirt.

Da eine ganze Reihe der Pyridincarbonensäuren auch als Basen fungiren und mit Säuren Salze bilden, so war zu vermuthen, dass die Isocinchomeronsäure mit Schwefelsäure nicht ausgefällt war, sondern dass sie in der von der Benzoësäure befreiten Lösung enthalten sei. Dieselbe wurde daher nach der von Weidel und Herzig¹⁰⁵⁾ angegebenen Vorschrift mit essigsaurem Kupfer anhaltend gekocht, doch entstanden nur Spuren eines blaugrünen Kupfersalzes. Somit war anzunehmen, dass die Säure bereits mit der Benzoësäure ausgefallen war, womit auch der viel zu hohe Schmelzpunkt der letzteren übereinstimmte. Die Krystallmasse wurde daher einer mehrfachen fractionirten Krystallisation unterworfen, indem dieselbe vier Mal mit geringen Mengen Wasser ausgekocht, um die Hauptmenge der Benzoësäure zu lösen, und der Rest dann mit mehr Wasser bis zur völligen Lösung behandelt wurde. Die Hauptfractionen waren die erste und letzte, beide wurden nochmals ähnlich weiter verarbeitet. Es gelang auf diese Weise, in der letzten Fraction reine Isocinchomeronsäure zu erhalten, wie Schmelzpunkt und Analyse zeigten. Ersterer lag in Roth's Apparat bei 248°, im offenen Becherglas bei 236°. Zur völligen Bestätigung wurde ein Vergleich mit der von Schlaugk im

¹⁰⁵⁾ Monatsh. f. Ch. I, 5, 7, 14.

hiesigen Institut aus Collidin gewonnenen und beschriebenen ¹⁰⁶⁾ Isocinchomeronsäure angestellt, welche von Herrn Prof. Dr. Ladenburg mir gütigst zur Verfügung gestellt war. Es konnte bei beiden Temperaturen eine völlige Uebereinstimmung im Schmelzpunkt constatirt werden.

Eine Elementaranalyse und eine Stickstoffbestimmung von der bei 100° getrockneten Substanz bestätigte die Formel einer Dicarbonsäure $C_5 H_3 N (COOH)_2$

I. 0,1744 gr. Substanz gaben 0,3225 gr. CO_2 und
0,0535 » H_2O

II. 0,1931 gr. Substanz gaben $v = 13,8$ ccm N bei
 $t = 12^0$ und
 $B = 760,4$ mm.

Berechnet für:	Gefunden	
$C_7 H_5 NO_4$	I	II
C = 50,30 %	50,43	— %
H = 2,99 »	3,40	— »
N = 8,38 »	—	8,50 »

Die Isocinchomeronsäure stellte nach dem mehrmaligen Umkrystallisiren ein schweres, weisses, sandiges Pulver dar, genau wie Weidel und Herzig ¹⁰⁷⁾ dieselbe beschreiben. Sie löste sich nur schwer und mit heftigem Stossen in kochendem Wasser und bildete erst beim anhaltenden Kochen das charakteristische Kupfersalz.

Die Benzoësäure konnte durch die fractionirte Krystallisation nicht völlig rein erhalten werden, sondern zeigte stets einen etwas zu hohen Schmelzpunkt, jedenfalls herrührend von geringen noch vorhandenen Mengen der Isocinchomeronsäure. Die Krystallmasse wurde deshalb im Sandbade der Sublimation unterworfen, wobei die Säure in glänzend weissen, langen, feinen Nadeln erhalten wurde. Dieselbe charakterisirte sich als Benzoësäure durch den eigenthümlichen, zum Husten reizenden Geruch, sowie durch den Schmelzpunkt von 123^0 (in Roth's Apparat). Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung $C_7 H_6 O_2$.

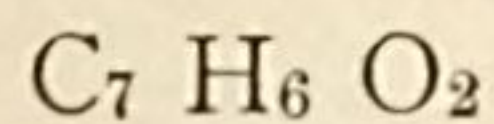
¹⁰⁶⁾ Schlaugk, Inaug.-Diss. 17.

¹⁰⁷⁾ Monatsh. f. Ch. I. 5, 7.

0,1347 gr. Substanz gaben 0,3396 gr. CO₂ und
0,0618 » H₂O .

Berechnet für:

Gefunden:



C = 68,85 %.

68,74 %

H = 4,92 »

5,10 »

Da die Constitution der beiden Kohlenstoffkerne somit durch die Oxydation, das Vorhandensein einer mittleren doppelten Bindung durch die Addition von Wasserstoff, Brom und Acetyl erwiesen ist, so darf die angegebene Constitution des β' -Aethyl- α -Stilbazols als bestätigt angesehen werden.

Vita.

Am 4. August 1864 wurde ich in Hamburg als der Sohn des Oberingenieur a. D. Dr. C. W. Plath geboren. Ich besuchte von 1872 bis 1881 die Privatschule des Herrn Dr. Bieber in Hamburg, Ostern 1881 trat ich in die Untersecunda des Realgymnasiums meiner Vaterstadt über, und verliess diese Schule Mich. 1884 mit dem Zeugnis der Reife.

Ich besuchte zunächst die Universität Freiburg i. Br., woselbst ich meiner Militairpflicht genügte und siedelte Mich. 1885 nach Kiel über, welche Universität ich nicht wieder verliess.

Vom 1. October 1887 bis zum 1. April 1889 war ich Vorlesungsassistent am Neuen Chemischen Institut; am 4. Mai 1889 bestand ich das examen rigorosum.

Meine Lehrer waren die Herren Professoren und Docenten:

Backhaus, Baumann, Berend, Brand, Dahl, Emmerling, Glogau, Haas, Karsten, Krohn (†), Koch, Krümmel, Ladenburg, Laspeyres, Lehmann, Maier, K. Möbius, Reinke, Rügheimer, Wiedershein.

Ihnen Allen sage ich meinen verbindlichsten Dank.

Thesen.

- I. Die Reactionen der Cyan- und Cyanursäure sind nur durch Annahme von Tautomerie bei den zu Grunde liegenden Körpern zu erklären.
 - II. Das Dulong-Petit'sche Gesetz ist erst in der Form, welche Weber ihm gegeben hat, für Atomgewichtsbestimmungen allgemein gültig.
 - III. Funktion und Lage des Zellkernes in Pflanzenzellen hängen in der Weise zusammen, dass der Kern den wachsenden Theilen am nächsten liegt und sie beeinflusst.
-

Plath, Gottfried

Ueber α -Aethyl- β -Stilbazol und einige seiner Derivate Inaugural-
Dissertation zur Erlangung der Doctorwürde der philosophischen Facultät zu
Kiel

Kiel 1889

Diss.chem. 8-61/64#Beibd.64

urn:nbn:de:bvb:12-bsb11585956-4